

IFW

**PATENT APPLICATION**

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

In re application of

Docket No: Q80838

Koji SHIRAKAWA, *et al.*

Appln. No.: 10/812,074

Group Art Unit: Unknown

Confirmation No.: Unknown

Examiner: Unknown

Filed: March 30, 2004

For: POSITIVE RESIST COMPOSITION

**SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT**

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Submitted herewith is a certified copy of the priority document on which a claim to priority was made under 35 U.S.C. § 119. The Examiner is respectfully requested to acknowledge receipt of said priority document.

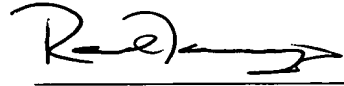
Respectfully submitted,

SUGHRUE MION, PLLC  
Telephone: (202) 293-7060  
Facsimile: (202) 293-7860

WASHINGTON OFFICE

**23373**

CUSTOMER NUMBER

h,  47,125 <sup>Reg. No.</sup>  
Mark Boland  
Registration No. 32,197

Enclosures: Japan 2003-094331

Date: **MAY 26 2004**

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 3 年 3 月 3 1 日

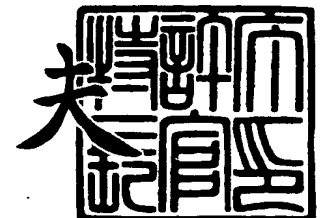
出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 3 - 0 9 4 3 3 1  
[ST. 10/C]: [ J P 2 0 0 3 - 0 9 4 3 3 1 ]

出 願 人  
Applicant(s): 富士写真フイルム株式会社

2 0 0 4 年 4 月 2 3 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 P043929

【提出日】 平成15年 3月31日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03F 7/039

【発明者】

    【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

    【氏名】 白川 浩司

【発明者】

    【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

    【氏名】 藤森 亨

【発明者】

    【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

    【氏名】 安波 昭一郎

【特許出願人】

    【識別番号】 000005201

    【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100105647

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 小栗 昌平

    【電話番号】 03-5561-3990

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100105474

【弁理士】

【氏名又は名称】 本多 弘徳

【電話番号】 03-5561-3990

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100108589

【弁理士】

【氏名又は名称】 市川 利光

【電話番号】 03-5561-3990

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100115107

【弁理士】

【氏名又は名称】 高松 猛

【電話番号】 03-5561-3990

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100090343

【弁理士】

【氏名又は名称】 栗宇 百合子

【電話番号】 03-5561-3990

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 092740

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0003489

【プルーフの要否】 要

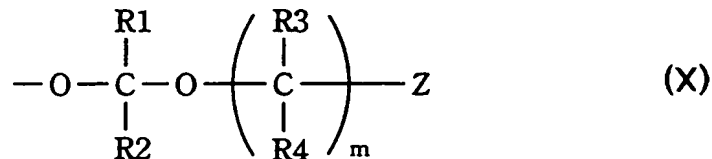
【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポジ型レジスト組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (a) 下記一般式 (X) で示される基を含有する構造単位を有し、重量平均分子量が 5000 以下で、酸分解基が、樹脂中の酸分解性基と酸分解性基で保護されていないアルカリ可溶性基の数の合計の 40% 以下である、酸の作用により分解してアルカリ現像液に対する溶解性が増大する樹脂、及び (b) 活性放射線の照射により酸を発生する化合物を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【化 1】



一般式 (X) 中、R1 及び R2 は、同一でも異なってもよく、水素原子又は炭素数 1～4 のアルキル基を表す。R3 及び R4 は、同一でも異なってもよく、水素原子又はアルキル基を表す。Z は、フェニル基又は脂環基を表す。m は 1～20 の整数を表す。

【請求項 2】 さらに、含窒素塩基性化合物を含有することを特徴とする、請求項 1 に記載のポジ型レジスト組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、超 LSI や高容量マイクロチップの製造などの超マイクロリソグラフィプロセスやその他のフォトパブリケーションプロセスに好適に用いられるポジ型レジスト組成物に関するものである。さらに詳しくは、特に電子線、X線、EUV 光等を使用して高精細化したパターン形成し得るポジ型フォトレジストに関するものであり、特に電子線等の高エネルギー線を用いる半導体素子の微細加工に好適に用いることができるポジ型レジスト組成物に関する。

## 【 0 0 0 2 】

## 【従来の技術】

従来、I C や L S I などの半導体デバイスの製造プロセスにおいては、フォトリソグラフ組成物を用いたリソグラフィーによる微細加工が行われている。近年、集積回路の高集積化に伴い、サブミクロン領域やクォーターミクロン領域の超微細パターン形成が要求されるようになってきている。それに伴い、露光波長も g 線から i 線に、さらに K r F エキシマレーザー光に、というように短波長化の傾向が見られる。さらには、現在では、エキシマレーザー光以外にも、電子線や X 線、あるいは E U V 光を用いたリソグラフィーも開発が進んでいる。

## 【 0 0 0 3 】

特に電子線リソグラフィーは、次世代もしくは次々世代のパターン形成技術として位置付けられ、高感度、高解像性のポジ型レジストが望まれている。特にウェハ処理時間の短縮化のために高感度化は非常に重要な課題であるが、電子線用ポジ型レジストにおいては、高感度化を追求しようとする、真空中の露光後引き起き安定性（以下、真空中 P E D と略す）が悪化するという問題があり、この両者を両立するレジストの開発が強く望まれている。さらに X 線や E U V 光を用いるリソグラフィーにおいても同様の課題があり、これらの課題の解決が必要である。

かかる電子線、X 線あるいは E U V 光を用いたリソグラフィープロセスに適したレジストとしては高感度化の観点から主に酸触媒反応を利用した化学増幅型レジストが用いられており、ポジ型レジストに対しては主成分として、アルカリ水溶液には不溶又は難溶性で、酸の作用によりアルカリ水溶液には可溶となる性質を有するポリマー（以下、酸分解性樹脂と略すことがある）、及び酸発生剤からなる化学増幅型組成物が有効に使用されている。

## 【 0 0 0 4 】

電子線又は X 線用のポジ型レジストに関しては、これまで主に K r F エキシマレーザー用のレジスト技術が転用されて検討されてきた。例えば特開平 2 - 1 9 8 4 7 号公報には、ポリ（p-ヒドロキシスチレン）のフェノール性ヒドロキシ基を全部あるいは部分的にテトラヒドロピラニル基で保護したポリマーを有する

レジスト組成物が開示されている。

特許文献1（特開平4-219757号公報）には、同様にポリ（p-ヒドロキシスチレン）のフェノール性ヒドロキシ基の20～70%がアセタール基で置換されたポリマーを含有するレジスト組成物が開示されている。

#### 【0005】

また、特許文献2（特開平9-319092号公報）には、オキシ連結を導入したアセタール基を導入した樹脂が定在波低減効果等に効果があるとして開示されている。

また、特許文献3（特開平10-221854号公報）、特許文献4（特開平11-305443号公報）、特許文献5（特開平2002-323768号公報）には置換アセタール基のユニットを持つ樹脂が開示されている。

#### 【0006】

しかしながら、上記技術でも高感度、高解像性、良好なパターン形状と、真空中PED特性は同時に満足できていないのが現状である。特に真空中PED特性は電子線やX線のような真空中での露光を行う場合に非常に重要な性能であり、真空中PED特性が悪いと、電子線やX線描画の際に、描画の初期と描画の終了時とで性能が大きく変化し、結果として描画パターンの線幅の面内均一性が大きくばらつき、歩留りの著しい低下を引き起こしてしまう。

このように、従来知られている技術の組合せにおいては、電子線又はX線照射下で十分な高感度、高解像性、良好なパターン形状と、良好な真空中PED特性を併せ持つことは困難であり、これらの両立が強く望まれていた。

#### 【0007】

##### 【特許文献1】

特開平4-219757号公報

##### 【特許文献2】

特開平9-319092号公報

##### 【特許文献3】

特開平10-221854号公報

##### 【特許文献4】

特開平 11-305443 号公報

【特許文献 5】

特開平 2002-323768 号公報

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、高エネルギー線、特に電子線、X線あるいは E U V 光を使用する半導体素子の微細加工における性能向上技術の課題を解決することであり、特に解像力向上、高感度、良好なパターン形状、及び良好な真空中 P E D 特性を同時に満足するポジ型レジスト組成物を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】

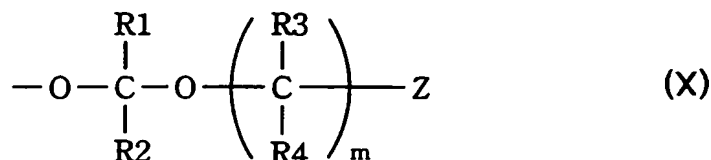
本発明者は、かかる現状に鑑み、鋭意検討した結果、特定の構造の酸分解性基を有する化合物を有するポジ型レジスト組成物を用いることで、上記目的が達成され、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明に係るポジ型レジスト組成物は下記構成である。

(1) (a) 下記一般式 (X) で示される基を含有する構造単位を有し、重量平均分子量が 5000 以下で、酸分解基が、樹脂中の酸分解性基と酸分解性基で保護されていないアルカリ可溶性基の数の合計の 40% 以下である、酸の作用により分解してアルカリ現像液に対する溶解性が増大する樹脂、及び (b) 活性放射線の照射により酸を発生する化合物を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【0010】

【化 2】



【0011】

一般式 (X) 中、R1 及び R2 は、同一でも異なってもよく、水素原子又



は炭素数 1～4 のアルキル基を表す。R 3 及び R 4 は、同一でも異なっているもよく、水素原子又は置換基を有しているもよいアルキル基を表す。Z は、置換基を有しているもよいフェニル基又は脂環基を表す。m は 1～20 の整数を表す。

(2) さらに、(D) 含窒素塩基性化合物を含有することを特徴とする、上記 (1) 記載のポジ型レジスト組成物。

### 【0012】

#### 【発明の実施の形態】

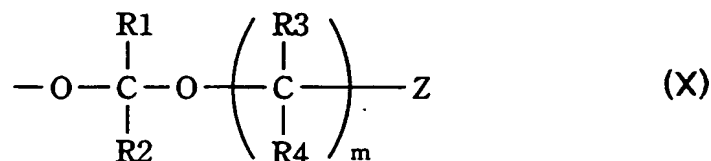
以下、本発明について詳述する。

[1] (A) 成分：アルカリ水溶液に不溶又は難溶性で、酸の作用によりアルカリ水溶液に可溶性となるポリマー

本発明における (A) 成分 (樹脂 (A)) は、下記一般式 (X) で示される基を含有する構造単位を有し、酸の作用により分解してアルカリ現像液に対する溶解性が増大する樹脂、である。

### 【0013】

#### 【化 3】



### 【0014】

一般式 (X) 中、R 1 及び R 2 は、同一でも異なっているもよく、水素原子又は炭素数 1～4 のアルキル基を表す。R 3 及び R 4 は、同一でも異なっているもよく、水素原子又はアルキル基を表す。Z は、フェニル基又は脂環基を表す。m は 1～20 の整数を表す。

### 【0015】

一般式 (X) における R 1、R 2 のアルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基等の炭素数 1～4 個のアルキル基が挙げられる。

R 3、R 4 は、同一でも異なっているもよく、また置換基を有しているもよく

、水素原子、置換基を有してもよいアルキル基を表す。ここで、アルキル基は、直鎖、分岐、環状のいずれでもよい。

直鎖アルキル基としては、好ましくは炭素数 1～30、さらに好ましくは 1～20 であり、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*n*-ノニル基、*n*-デカニル基等が挙げられる。

分岐アルキル基としては、好ましくは炭素数 1～30、さらに好ましくは 1～20 であり、例えば、*i*-プロピル基、*i*-ブチル基、*t*-ブチル基、*i*-ペンチル基、*t*-ペンチル基、*i*-ヘキシル基、*t*-ヘキシル基、*i*-ヘプチル基、*t*-ヘプチル基、*i*-オクチル基、*t*-オクチル基、*i*-ノニル基、*t*-デカノイル基等が挙げられる。

環状アルキル基としては、好ましくは炭素数 3～30、さらに好ましくは 3～20 であり、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロノニル基、シクロデカノイル基等が挙げられる。

R1 及び R2 の少なくともひとつは炭素数 1～4 の直鎖又は分岐のアルキル基であることが好ましい。

#### 【0016】

Z は、フェニル基または脂環基を表す。

Z としてのフェニル基は、置換基を有していてもよく、例えば、下記の式で表される基を挙げることができる。

#### 【0017】

【化 4】



#### 【0018】

R5 は、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアラルキル基を表す。n は 0～5 の整数を表す。

## 【0019】

R5としてのアルキル基は、直鎖、分岐、環状のいずれでもよい。

R5の直鎖または分岐状アルキル基としては、好ましくは炭素数1～30、さらに好ましくは炭素数1～20であり、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、i-ペンチル基、t-ペンチル基、n-ヘキシル基、i-ヘキシル基、t-ヘキシル基、n-ヘプチル基、i-ヘプチル基、t-ヘプチル基、n-オクチル基、i-オクチル基、t-オクチル基、n-ノニル基、i-ノニル基、t-ノニル基、n-デカニル基、i-デカニル基、t-デカニル基、n-ウンデシル基、i-ウンデシル基、n-ドデシル基、i-ドデシル基、n-トリデシル基、i-トリデシル基、n-テトラデシル基、i-テトラデシル基、n-ペンタデシル基、i-ペンタデシル基、n-ヘキサデシル基、i-ヘキサデシル基、n-ヘプタデシル基、i-ヘプタデシル基、n-オクタデシル基、i-オクタデシル基、n-ノナデシル基、i-ノナデシル基等を挙げることができる。

## 【0020】

R5の環状アルキル基としては、好ましくは炭素数1～30、さらに好ましくは炭素数1～20であり、20までの炭素数で環を形成する場合でも置換基を有した環状アルキルでもよく、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロノニル基、シクロデカニル基、シクロウンデシル基、シクロドデシル基、シクロトリデシル基、シクロトリデシル基、シクロテトラデシル基、シクロペンタデシル基、シクロヘキサデシル基、シクロヘプタデシル基、シクロオクタデシル基、シクロノナデシル基、4-シクロヘキシルシクロヘキシル基、4-n-ヘキシルシクロヘキシル基、ペンタニルシクロヘキシル基、ヘキシルオキシシクロヘキシル基、ペンタニルオキシシクロヘキシル基等を挙げることができる。ここに挙げた以外の置換環状アルキル基も上記範囲内であれば使用することができる。

## 【0021】

R5のアリール基としては、好ましくは炭素数6～30、さらに好ましくは炭素数6～20であり、例えば、フェニル基、4-メチルフェニル基、3-メチル

フェニル基、2-メチルフェニル基、4-エチルフェニル基、3-エチルフェニル基、2-エチルフェニル基、4-n-プロピルフェニル基、3-n-プロピルフェニル基、2-n-プロピルフェニル基、4-i-プロピルフェニル基、3-i-プロピルフェニル基、2-i-プロピルフェニル基、4-シクロプロピルフェニル基、3-シクロプロピルフェニル基、2-シクロプロピルフェニル基、4-n-ブチルフェニル基、3-n-ブチルフェニル基、2-n-ブチルフェニル基、4-i-ブチルフェニル基、3-i-ブチルフェニル基、2-i-ブチルフェニル基、4-t-ブチルフェニル基、3-t-ブチルフェニル基、2-t-ブチルフェニル基、4-シクロブチルフェニル基、3-シクロブチルフェニル基、2-シクロブチルフェニル基、4-シクロペンチルフェニル基、4-シクロヘキシルフェニル基、4-シクロヘプテニルフェニル基、4-シクロオクタニルフェニル基、2-シクロペンチルフェニル基、2-シクロヘキシルフェニル基、2-シクロヘプテニルフェニル基、2-シクロオクタニルフェニル基、3-シクロペンチルフェニル基、3-シクロヘキシルフェニル基、3-シクロヘプテニルフェニル基、3-シクロオクタニルフェニル基、4-シクロペンチルオキシフェニル基、4-シクロヘキシルオキシフェニル基、4-シクロヘプテニルオキシフェニル基、4-シクロオクタニルオキシフェニル基、2-シクロペンチルオキシフェニル基、2-シクロヘキシルオキシフェニル基、2-シクロヘプテニルオキシフェニル基、2-シクロオクタニルオキシフェニル基、3-シクロペンチルオキシフェニル基、3-シクロヘキシルオキシフェニル基、3-シクロヘプテニルオキシフェニル基、3-シクロオクタニルオキシフェニル基、4-n-ペンチルフェニル基、4-n-ヘキシルフェニル基、4-n-ヘプテニルフェニル基、4-n-オクタニルフェニル基、2-n-ペンチルフェニル基、2-n-ヘキシルフェニル基、2-n-ヘプテニルフェニル基、2-n-オクタニルフェニル基、3-n-ペンチルフェニル基、3-n-ヘキシルフェニル基、3-n-ヘプテニルフェニル基、3-n-オクタニルフェニル基、2, 6-ジ-イソプロピルフェニル基、2, 3-ジ-イソプロピルフェニル基、2, 4-ジ-イソプロピルフェニル基、3, 4-ジ-イソプロピルフェニル基、3, 6-ジ-t-ブチルフェニル基、2, 3-ジ-t-ブチルフェニル基、2, 4-ジ-t-ブチルフェニル基、3

, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル基、2, 6-ジ-*n*-ブチルフェニル基、2, 3-ジ-*n*-ブチルフェニル基、2, 4-ジ-*n*-ブチルフェニル基、3, 4-ジ-*n*-ブチルフェニル基、2, 6-ジ-*i*-ブチルフェニル基、2, 3-ジ-*i*-ブチルフェニル基、2, 4-ジ-*i*-ブチルフェニル基、3, 4-ジ-*i*-ブチルフェニル基、2, 6-ジ-*t*-アミルフェニル基、2, 3-ジ-*t*-アミルフェニル基、2, 4-ジ-*t*-アミルフェニル基、3, 4-ジ-*t*-アミルフェニル基、2, 6-ジ-*i*-アミルフェニル基、2, 3-ジ-*i*-アミルフェニル基、2, 4-ジ-*i*-アミルフェニル基、3, 4-ジ-*i*-アミルフェニル基、2, 6-ジ-*n*-ペンチルフェニル基、2, 3-ジ-*n*-ペンチルフェニル基、2, 4-ジ-*n*-ペンチルフェニル基、3, 4-ジ-*n*-ペンチルフェニル基、4-アダマンチルフェニル基、2-アダマンチルフェニル基、4-イソボロニルフェニル基、3-イソボロニルフェニル基、2-イソボロニルフェニル基、4-シクロペンチルオキシフェニル基、4-シクロヘキシルオキシフェニル基、4-シクロヘプテニルオキシフェニル基、4-シクロオクタニルオキシフェニル基、2-シクロペンチルオキシフェニル基、2-シクロヘキシルオキシフェニル基、2-シクロヘプテニルオキシフェニル基、2-シクロオクタニルオキシフェニル基、3-シクロペンチルオキシフェニル基、3-シクロヘキシルオキシフェニル基、3-シクロヘプテニルオキシフェニル基、3-シクロオクタニルオキシフェニル基、4-*n*-ペンチルオキシフェニル基、4-*n*-ヘキシルオキシフェニル基、4-*n*-ヘプテニルオキシフェニル基、4-*n*-オクタニルオキシフェニル基、2-*n*-ペンチルオキシフェニル基、2-*n*-ヘキシルオキシフェニル基、2-*n*-ヘプテニルオキシフェニル基、2-*n*-オクタニルオキシフェニル基、3-*n*-ペンチルオキシフェニル基、3-*n*-ヘキシルオキシフェニル基、3-*n*-ヘプテニルオキシフェニル基、3-*n*-オクタニルオキシフェニル基、2, 6-ジ-イソプロピルオキシフェニル基、2, 3-ジ-イソプロピルオキシフェニル基、2, 4-ジ-イソプロピルオキシフェニル基、3, 4-ジ-イソプロピルオキシフェニル基、2, 6-ジ-*t*-ブチルオキシフェニル基、2, 3-ジ-*t*-ブチルオキシフェニル基、2, 4-ジ-*t*-ブチルオキシフェニル基、3, 4-ジ-*t*-ブチルオキシフェニル基、2, 6-ジ-*n*-ブチルオキシフェニル

基、2, 3-ジ-*n*-ブチルオキシフェニル基、2, 4-ジ-*n*-ブチルオキシフェニル基、3, 4-ジ-*n*-ブチルオキシフェニル基、2, 6-ジ-*i*-ブチルオキシフェニル基、2, 3-ジ-*i*-ブチルオキシフェニル基、2, 4-ジ-*i*-ブチルオキシフェニル基、3, 4-ジ-*i*-ブチルオキシフェニル基、2, 6-ジ-*t*-アミルオキシフェニル基、2, 3-ジ-*t*-アミルオキシフェニル基、2, 4-ジ-*t*-アミルオキシフェニル基、3, 4-ジ-*t*-アミルオキシフェニル基、2, 6-ジ-*i*-アミルオキシフェニル基、2, 3-ジ-*i*-アミルオキシフェニル基、2, 4-ジ-*i*-アミルオキシフェニル基、3, 4-ジ-*i*-アミルオキシフェニル基、2, 6-ジ-*n*-ペンチルオキシフェニル基、2, 3-ジ-*n*-ペンチルオキシフェニル基、2, 4-ジ-*n*-ペンチルオキシフェニル基、3, 4-ジ-*n*-ペンチルオキシフェニル基、4-アダマンチルオキシフェニル基、3-アダマンチルオキシフェニル基、2-アダマンチルオキシフェニル基、4-イソボロニルオキシフェニル基、3-イソボロニルオキシフェニル基、2-イソボロニルオキシフェニル基、等が挙げられこれらは上記範囲内であればさらに置換してもよく上記例以外の置換基に限定しない。

#### 【0022】

R5のアラルキル基としては、好ましくは炭素数7~30、さらに好ましくは炭素数7~20であり、例えば、フェニルエチル基、4-メチルフェニルエチル基、3-メチルフェニルエチル基、2-メチルフェニルエチル基、4-エチルフェニルエチル基、3-エチルフェニルエチル基、2-エチルフェニルエチル基、4-*n*-プロピルフェニルエチル基、3-*n*-プロピルフェニルエチル基、2-*n*-プロピルフェニルエチル基、4-*i*-プロピルフェニルエチル基、3-*i*-プロピルフェニルエチル基、2-*i*-プロピルフェニルエチル基、4-シクロプロピルフェニルエチル基、3-シクロプロピルフェニルエチル基、2-シクロプロピルフェニルエチル基、4-*n*-ブチルフェニルエチル基、3-*n*-ブチルフェニルエチル基、2-*n*-ブチルフェニルエチル基、4-*i*-ブチルフェニルエチル基、3-*i*-ブチルフェニルエチル基、2-*i*-ブチルフェニルエチル基、4-*t*-ブチルフェニルエチル基、3-*t*-ブチルフェニルエチル基、2-*t*-ブチルフェニルエチル基、4-シクロブチルフェニルエチル基、3-シクロブチ

ルフェニルエチル基、2-シクロブチルフェニルエチル基、4-シクロペンチルフェニルエチル基、4-シクロヘキシルフェニルエチル基、4-シクロヘプテニルフェニルエチル基、4-シクロオクタニルフェニルエチル基、2-シクロペンチルフェニルエチル基、2-シクロヘキシルフェニルエチル基、2-シクロヘプテニルフェニルエチル基、2-シクロオクタニルフェニルエチル基、3-シクロペンチルフェニルエチル基、3-シクロヘキシルフェニルエチル基、3-シクロヘプテニルフェニルエチル基、3-シクロオクタニルフェニルエチル基、4-シクロペンチルオキシフェニルエチル基、4-シクロヘキシルオキシフェニルエチル基、4-シクロヘプテニルオキシフェニルエチル基、4-シクロオクタニルオキシフェニルエチル基、2-シクロペンチルオキシフェニルエチル基、2-シクロヘキシルオキシフェニルエチル基、2-シクロヘプテニルオキシフェニルエチル基、2-シクロオクタニルオキシフェニルエチル基、3-シクロペンチルオキシフェニルエチル基、3-シクロヘキシルオキシフェニルエチル基、3-シクロヘプテニルオキシフェニルエチル基、3-シクロオクタニルオキシフェニルエチル基、4-n-ペンチルフェニルエチル基、4-n-ヘキシルフェニルエチル基、4-n-ヘプテニルフェニルエチル基、4-n-オクタニルフェニルエチル基、2-n-ペンチルフェニルエチル基、2-n-ヘキシルフェニルエチル基、2-n-ヘプテニルフェニルエチル基、2-n-オクタニルフェニルエチル基、3-n-ペンチルフェニルエチル基、3-n-ヘキシルフェニルエチル基、3-n-ヘプテニルフェニルエチル基、3-n-オクタニルフェニルエチル基、2, 6-ジ-イソプロピルフェニルエチル基、2, 3-ジ-イソプロピルフェニルエチル基、2, 4-ジ-イソプロピルフェニルエチル基、3, 4-ジ-イソプロピルフェニルエチル基、2, 6-ジ-t-ブチルフェニルエチル基、2, 3-ジ-t-ブチルフェニルエチル基、2, 4-ジ-t-ブチルフェニルエチル基、3, 4-ジ-t-ブチルフェニルエチル基、2, 6-ジ-n-ブチルフェニルエチル基、2, 3-ジ-n-ブチルフェニルエチル基、2, 4-ジ-n-ブチルフェニルエチル基、3, 4-ジ-n-ブチルフェニルエチル基、2, 6-ジ-i-ブチルフェニルエチル基、2, 3-ジ-i-ブチルフェニルエチル基、2, 4-ジ-i-ブチルフェニルエチル基、3, 4-ジ-i-ブチルフェニルエチル基、2, 6

ージー t-アミルフェニルエチル基、2, 3-ジー t-アミルフェニルエチル基、2, 4-ジー t-アミルフェニルエチル基、3, 4-ジー t-アミルフェニルエチル基、2, 6-ジー i-アミルフェニルエチル基、2, 3-ジー i-アミルフェニルエチル基、2, 4-ジー i-アミルフェニルエチル基、3, 4-ジー i-アミルフェニルエチル基、2, 6-ジー n-ペンチルフェニルエチル基、2, 3-ジー n-ペンチルフェニルエチル基、2, 4-ジー n-ペンチルフェニルエチル基、3, 4-ジー n-ペンチルフェニルエチル基、4-アダマンチルフェニルエチル基、3-アダマンチルフェニルエチル基、2-アダマンチルフェニルエチル基、4-イソボロニルフェニルエチル基、3-イソボロニルフェニルエチル基、2-イソボロニルフェニルエチル基、4-シクロペンチルオキシフェニルエチル基、4-シクロヘキシルオキシフェニルエチル基、4-シクロヘプテニルオキシフェニルエチル基、4-シクロオクタニルオキシフェニルエチル基、2-シクロペンチルオキシフェニルエチル基、2-シクロヘキシルオキシフェニルエチル基、2-シクロヘプテニルオキシフェニルエチル基、2-シクロオクタニルオキシフェニルエチル基、3-シクロペンチルオキシフェニルエチル基、3-シクロヘキシルオキシフェニルエチル基、3-シクロヘプテニルオキシフェニルエチル基、3-シクロオクタニルオキシフェニルエチル基、4-n-ペンチルオキシフェニルエチル基、4-n-ヘキシルオキシフェニルエチル基、4-n-ヘプテニルオキシフェニルエチル基、4-n-オクタニルオキシフェニルエチル基、2-n-ペンチルオキシフェニルエチル基、2-n-ヘキシルオキシフェニルエチル基、2-n-ヘプテニルオキシフェニルエチル基、2-n-オクタニルオキシフェニルエチル基、3-n-ペンチルオキシフェニルエチル基、3-n-ヘキシルオキシフェニルエチル基、3-n-ヘプテニルオキシフェニルエチル基、3-n-オクタニルオキシフェニルエチル基、2, 6-ジー イソプロピルオキシフェニルエチル基、2, 3-ジー イソプロピルオキシフェニルエチル基、2, 4-ジー イソプロピルオキシフェニルエチル基、3, 4-ジー イソプロピルオキシフェニルエチル基、2, 6-ジー t-ブチルオキシフェニルエチル基、2, 3-ジー t-ブチルオキシフェニルエチル基、2, 4-ジー t-ブチルオキシフェニルエチル基、3, 4-ジー t-ブチルオキシフェニルエチル基、2, 6-ジー n-ブ



チルオキシフェニルエチル基、2, 3-ジ-*n*-ブチルオキシフェニルエチル基、2, 4-ジ-*n*-ブチルオキシフェニルエチル基、3, 4-ジ-*n*-ブチルオキシフェニルエチル基、2, 6-ジ-*i*-ブチルオキシフェニルエチル基、2, 3-ジ-*i*-ブチルオキシフェニルエチル基、2, 4-ジ-*i*-ブチルオキシフェニルエチル基、3, 4-ジ-*i*-ブチルオキシフェニルエチル基、2, 6-ジ-*t*-アミルオキシフェニルエチル基、2, 3-ジ-*t*-アミルオキシフェニルエチル基、2, 4-ジ-*t*-アミルオキシフェニルエチル基、3, 4-ジ-*t*-アミルオキシフェニルエチル基、2, 6-ジ-*i*-アミルオキシフェニルエチル基、2, 3-ジ-*i*-アミルオキシフェニルエチル基、2, 4-ジ-*i*-アミルオキシフェニルエチル基、3, 4-ジ-*i*-アミルオキシフェニルエチル基、2, 6-ジ-*n*-ペンチルオキシフェニルエチル基、2, 3-ジ-*n*-ペンチルオキシフェニルエチル基、2, 4-ジ-*n*-ペンチルオキシフェニルエチル基、3, 4-ジ-*n*-ペンチルオキシフェニルエチル基、4-アダマンチルオキシフェニルエチル基、3-アダマンチルオキシフェニルエチル基、2-アダマンチルオキシフェニルエチル基、4-イソボロニルオキシフェニルエチル基、3-イソボロニルオキシフェニルエチル基、2-イソボロニルオキシフェニルエチル基、あるいは、上記アルキルがメチル基、プロピル基、ブチル基等に置き換えたもの等が挙げられる。

### 【0023】

また、上記基の更なる置換基としては、水酸基、ハロゲン原子（フッ素、塩素、臭素、ヨウ素）、ニトロ基、シアノ基、上記のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、ヒドロキシプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基等のアルコキシ基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基、ベンジル基、フェネチル基、クミル基等のアラルキル基、アラルキルオキシ基、ホルミル基、アセチル基、ブチリル基、ベンゾイル基、シアナミル基、バレリル基等のアシル基、ブチリルオキシ基等のアシロキシ基、上記のアルケニル基、ビニルオキシ基、プロペニルオキシ基、アリルオキシ基、ブテニルオキシ基等のアルケニルオキシ基、上記のアリール基、フェノキシ基等のアリールオキシ

基、ベンゾイルオキシ基等のアリールオキシカルボニル基を挙げることができる。

#### 【0024】

上記R5の置換基としては、好ましくは、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基又は炭素数7～20のアラルキル基である。これらの置換基はさらに置換基を有してもよい。

#### 【0025】

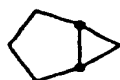
Zとしての脂環基は、単環式でも、多環式でもよい。具体的には、炭素数5以上のモノシクロ、ビシクロ、トリシクロ、テトラシクロ構造等を有する基を挙げることができる。その炭素数は6～30個が好ましく、特に炭素数7～25個が好ましい。これらの脂環式炭化水素基は置換基を有していてもよい。具体的な脂環式構造としては、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、シクロデカン、シクロドデカンあるいは下記構造が挙げられる。

#### 【0026】

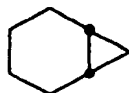
【化5】



(1)



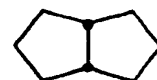
(2)



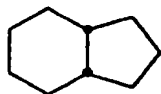
(3)



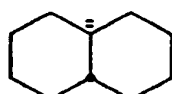
(4)



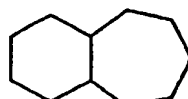
(5)



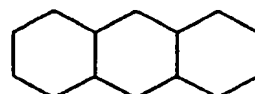
(6)



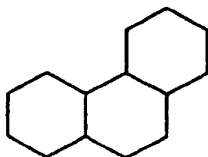
(7)



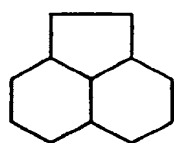
(8)



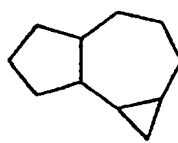
(9)



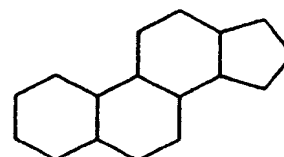
(10)



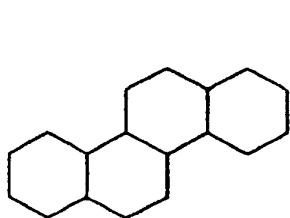
(11)



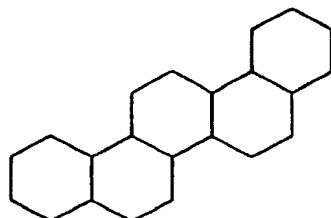
(12)



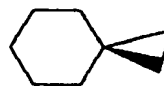
(13)



(14)



(15)



(16)



(17)



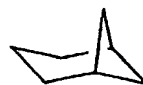
(18)



(19)



(20)



(21)



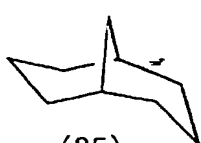
(22)



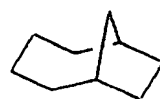
(23)



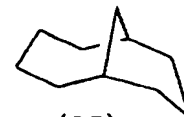
(24)



(25)



(26)



(27)

【0027】

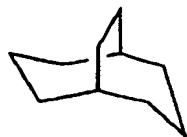
## 【化 6】



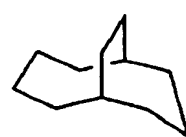
(28)



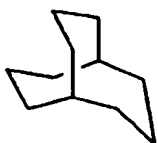
(29)



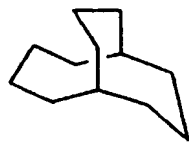
(30)



(31)



(32)



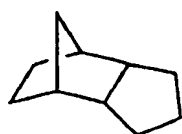
(33)



(34)



(35)



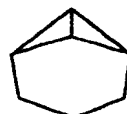
(36)



(37)



(38)



(39)



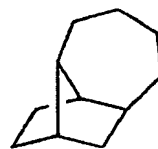
(40)



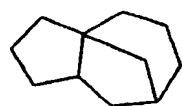
(41)



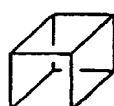
(42)



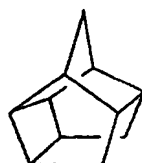
(43)



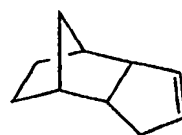
(44)



(45)



(46)



(47)

## 【0028】

上記の中でも、シクロペンタン、シクロヘキサン、(5)、(6)、(7)、(9)、(10)、(13)、(14)、(15)、(23)、(28)、(36)、(37)、(40)、(42)、(47)が好ましい。

## 【0029】

これらの脂環式構造の置換基としては、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基が挙

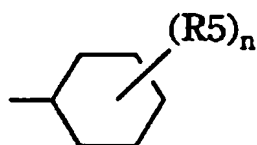
げられる。アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基よりなる群から選択された置換基を表す。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。上記アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4個のものを挙げることができる。

【0030】

また、Zの脂環基として、下記のものも好ましい。

【0031】

【化7】



【0032】

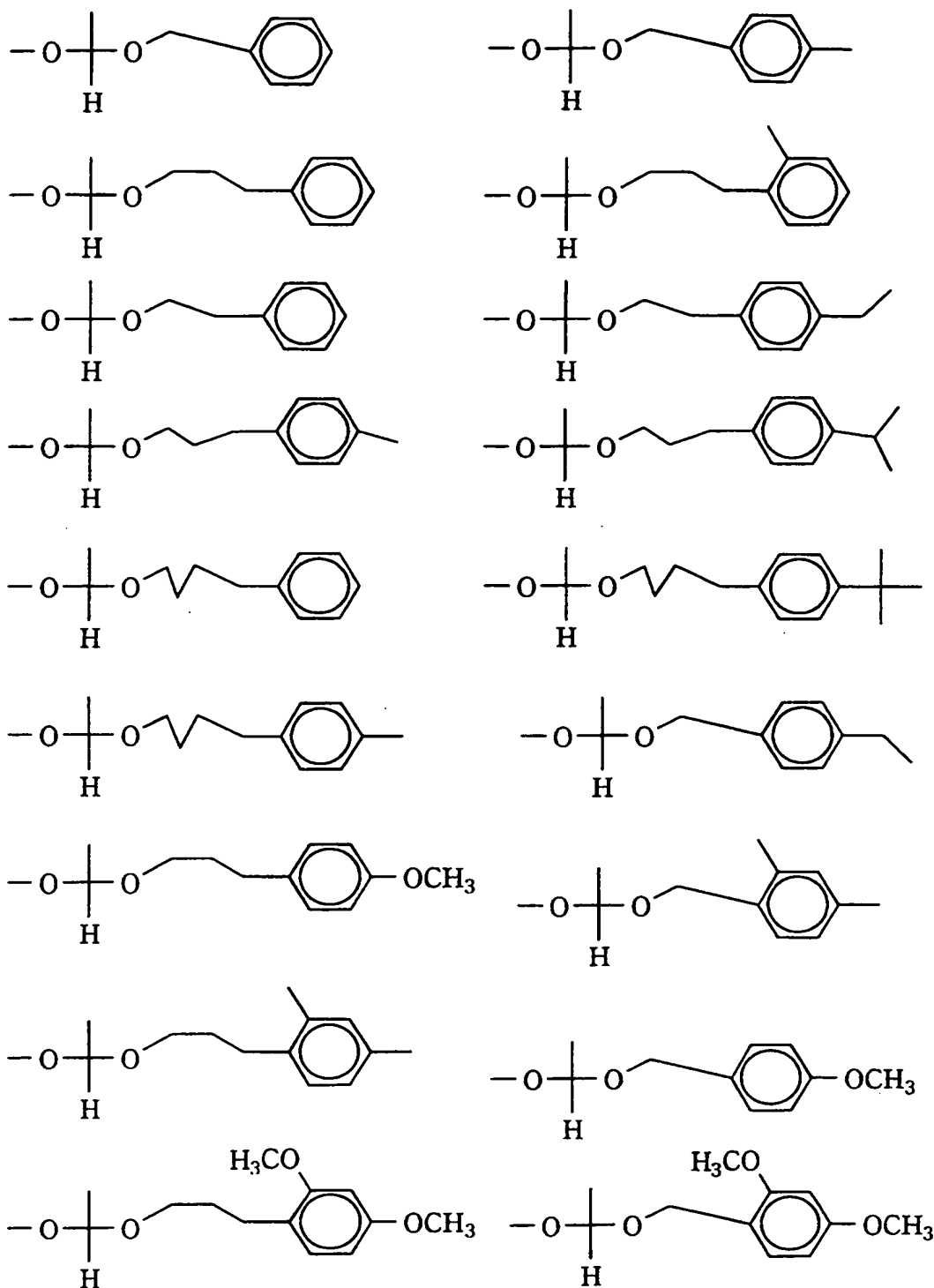
R5及びnは、前述のものと同様である。

【0033】

一般式(X)で示される基の具体例を以下に示すが、これらに限定されるものではない。

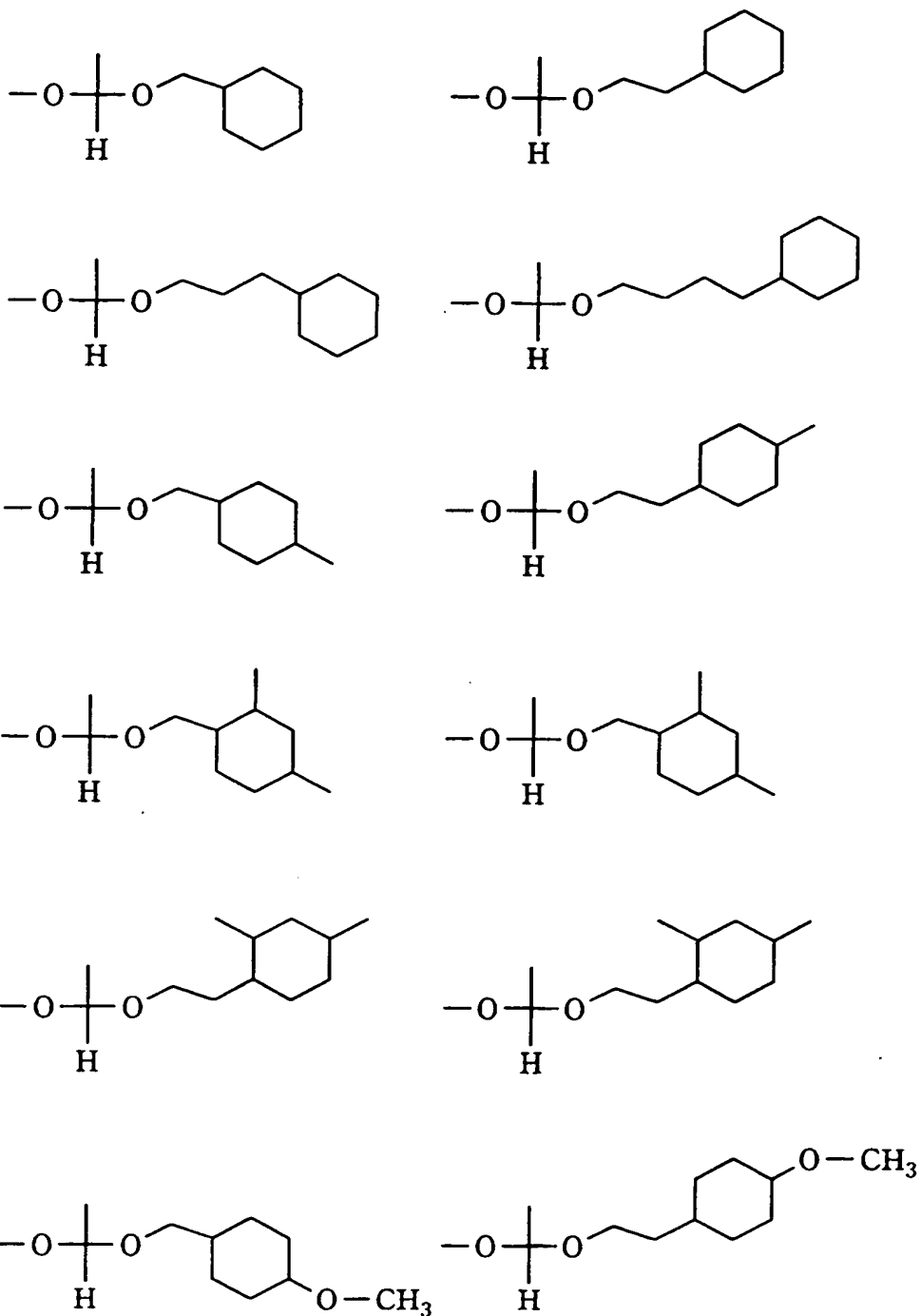
【0034】

【化 8】



【0035】

## 【化9】



## 【0036】

本発明のポジ型レジスト組成物において用いられる樹脂（A）は、樹脂の主鎖、あるいは、主鎖及び側鎖の両方に、酸で分解し得る基（酸分解性基）を有する樹脂である。樹脂（A）においては、式（X）で表される基の他に、別の酸分解

性基を含んでいてもよい。

酸で分解し得る基として好ましい基は、 $-COOA^0$ 、 $-O-B^0$ 基であり、更にこれらを含む基としては、 $-R^0-COOA^0$ 、又は $-A_r-O-B^0$ で示される基が挙げられる。

ここで $A^0$ は、 $-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 、 $-Si(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ もしくは $-C(R^{04})(R^{05})-O-R^{06}$ 基を示す。 $B^0$ は、 $A^0$ 又は $-CO-O-A^0$ 基を示す( $R^0$ 、 $R^{01} \sim R^{06}$ 、及び $A_r$ は後述のものと同義)。

#### 【0037】

酸分解性基としては好ましくは、シリルエーテル基、クミルエステル基、アセタール基、テトラヒドロピラニルエーテル基、エノールエーテル基、エノールエステル基、第3級のアルキルエーテル基、第3級のアルキルエステル基、第3級のアルキルカーボネート基等である。更に好ましくは、第3級アルキルエステル基、第3級アルキルカーボネート基、クミルエステル基、アセタール基、テトラヒドロピラニルエーテル基である。

#### 【0038】

次に、これら酸で分解し得る基が側鎖として結合する場合の母体樹脂としては、側鎖に $-OH$ もしくは $-COOH$ 等のアルカリ可溶性基、好ましくは $-R^0-COOH$ もしくは $-A_r-OH$ 基を有するアルカリ可溶性樹脂である。例えば、後述するアルカリ可溶性樹脂を挙げることができる。

#### 【0039】

これらアルカリ可溶性樹脂のアルカリ溶解速度は、0.261Nテトラメチルアンモニウムハイドロオキシド(TMAH)で測定(23℃)して170A/秒以上のものが好ましい。特に好ましくは330A/秒以上のものである(Aはオングストローム)。

このような観点から、特に好ましいアルカリ可溶性樹脂は、o-, m-, p-ポリ(ヒドロキシスチレン)及びこれらの共重合体、水素化ポリ(ヒドロキシスチレン)、ハロゲンもしくはアルキル置換ポリ(ヒドロキシスチレン)、ポリ(ヒドロキシスチレン)の一部、O-アルキル化もしくはO-アシル化物、スチレン-ヒドロキシスチレン共重合体、 $\alpha$ -メチルスチレン-ヒドロキシスチレン



共重合体及び水素化ノボラック樹脂である。

【0040】

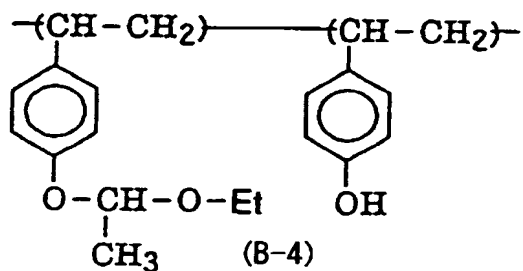
本発明に用いられる成分（A）は、欧州特許 254853 号、特開平 2-25850 号、同 3-223860 号、同 4-251259 号等の公報に開示されているように、アルカリ可溶性樹脂に酸で分解し得る基の前駆体を反応させる、もしくは、酸で分解し得る基の結合したアルカリ可溶性樹脂モノマーを種々のモノマーと共重合して得ることができる。

【0041】

本発明に使用される成分（A）の具体例を以下に示すが、これらに限定されるものではない。

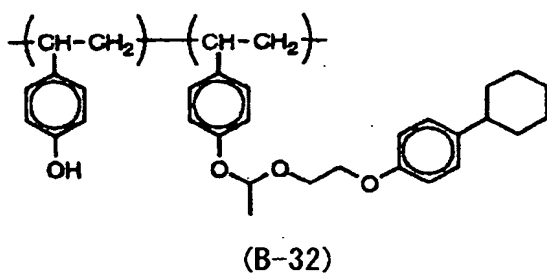
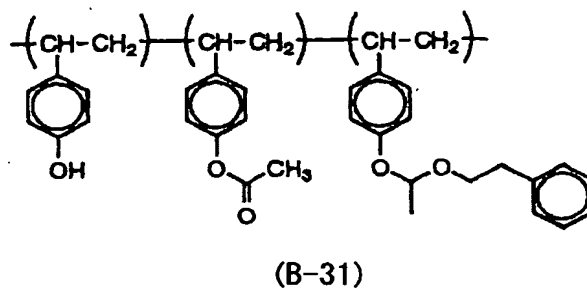
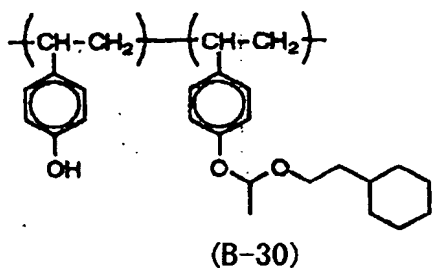
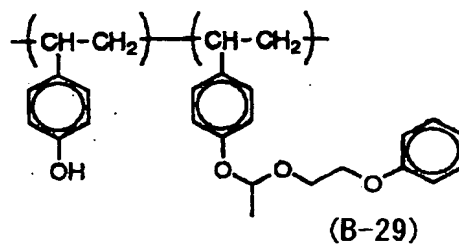
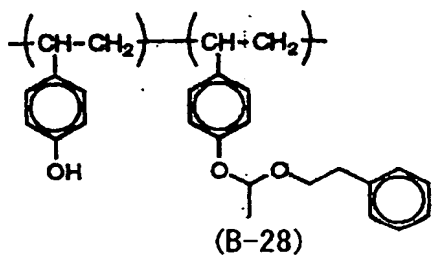
【0042】

【化 10】



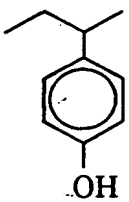
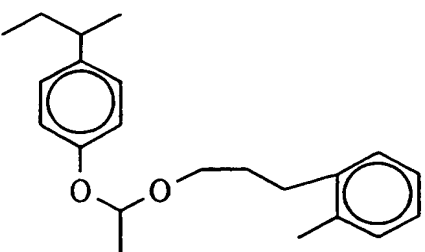
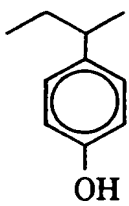
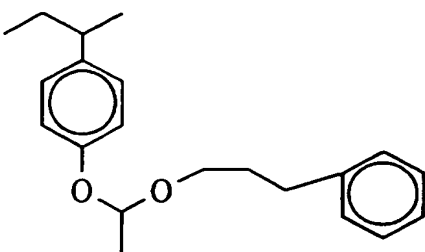
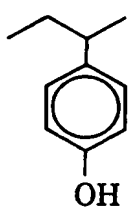
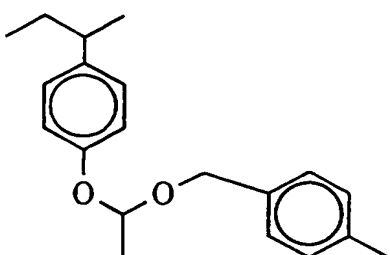
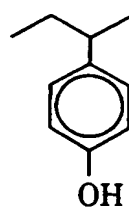
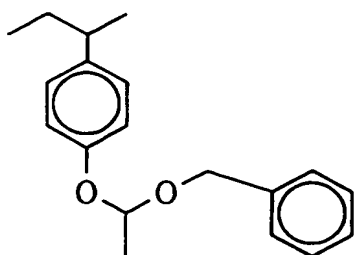
【0043】

【化 11】



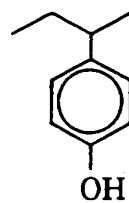
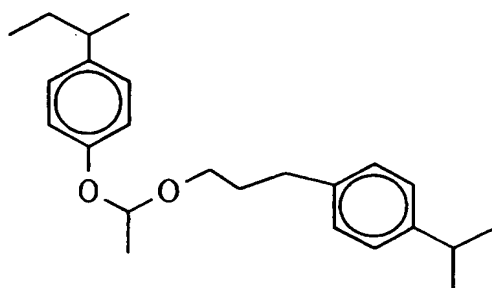
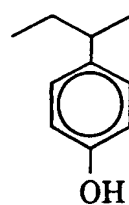
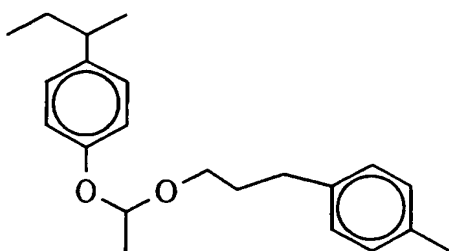
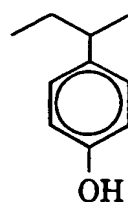
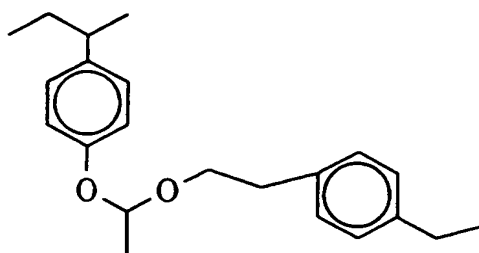
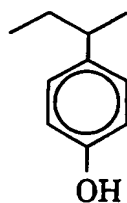
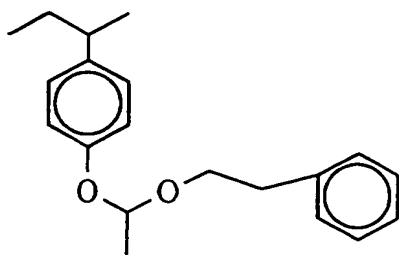
【0044】

## 【化 12】



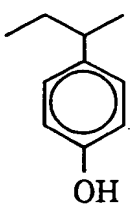
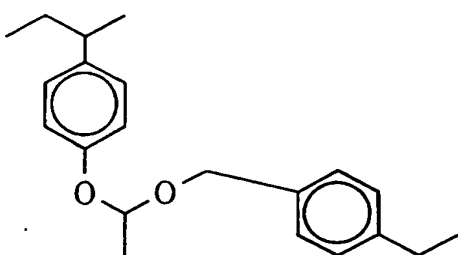
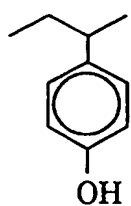
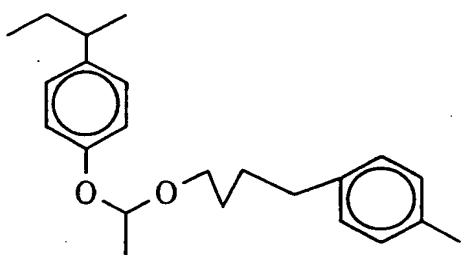
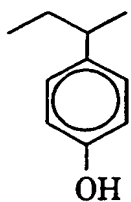
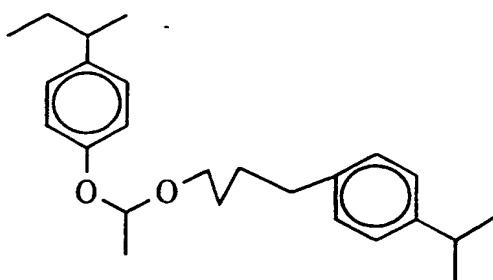
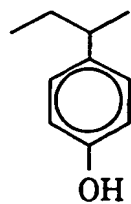
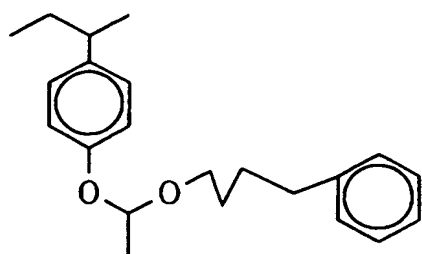
【0045】

【化 13】



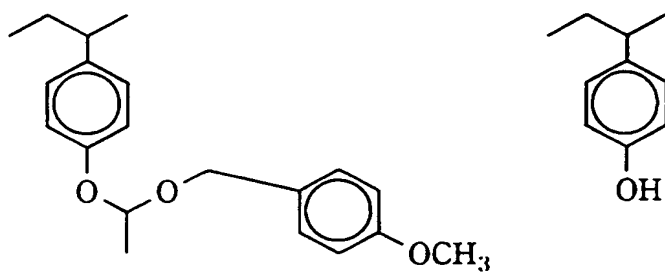
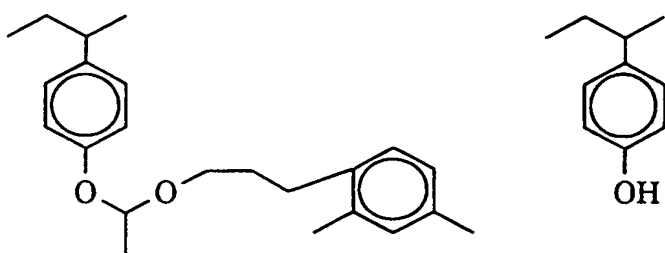
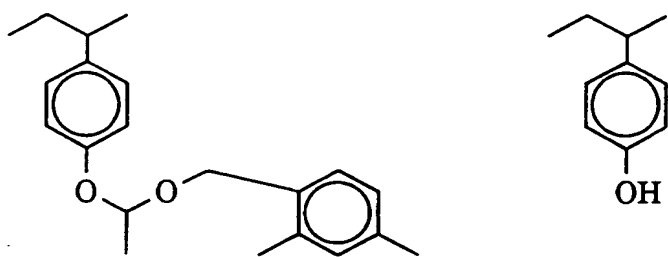
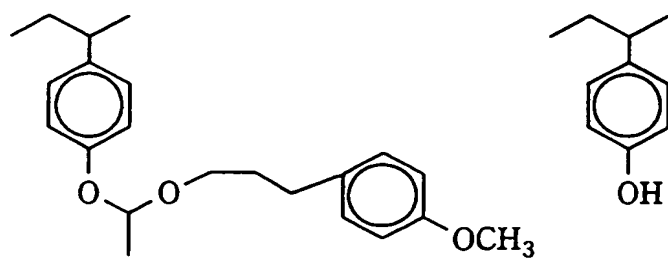
【0046】

【化 14】



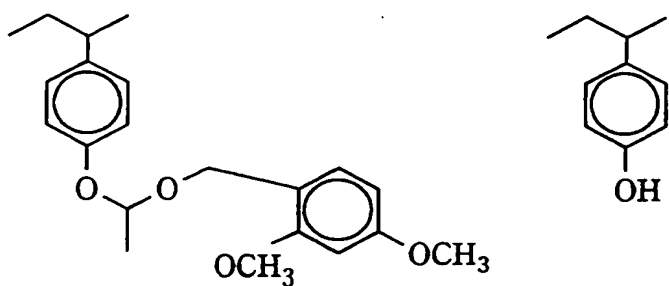
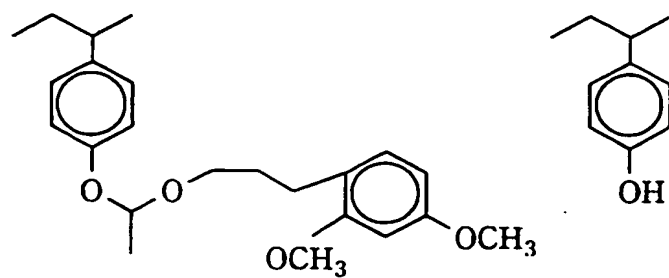
【0047】

【化15】



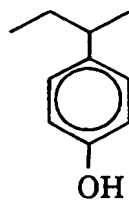
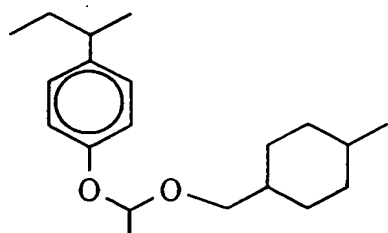
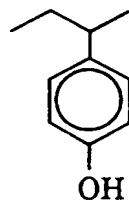
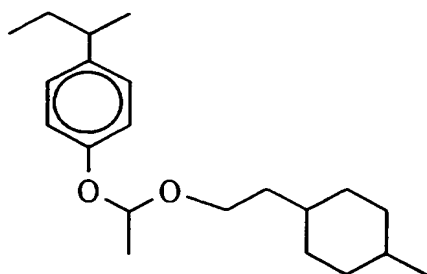
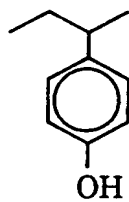
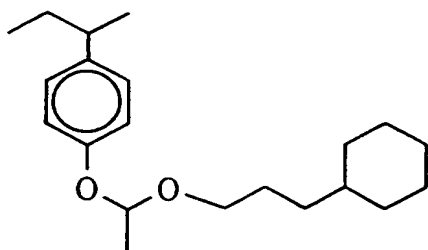
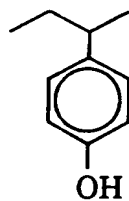
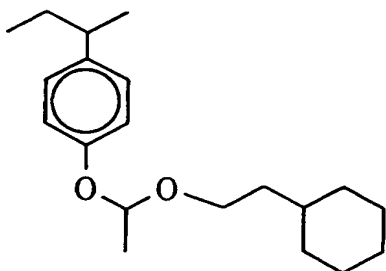
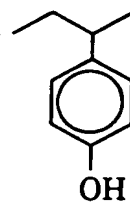
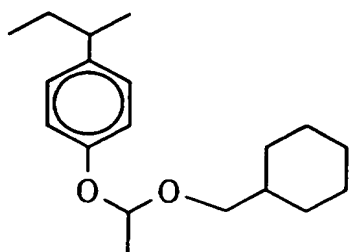
【0048】

【化 16】



【0049】

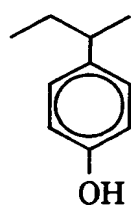
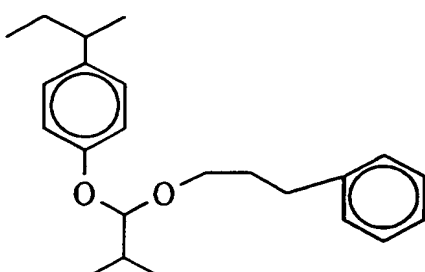
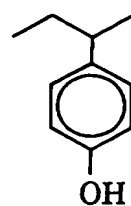
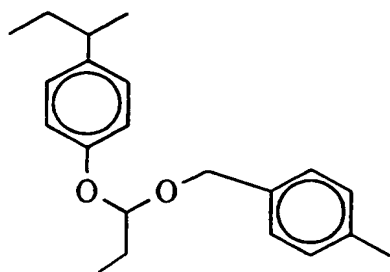
【化17】



【0050】

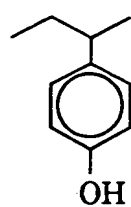
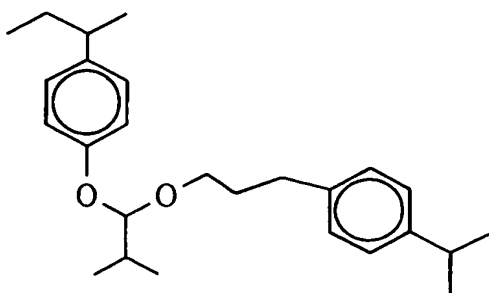
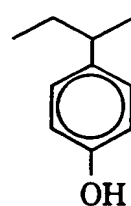
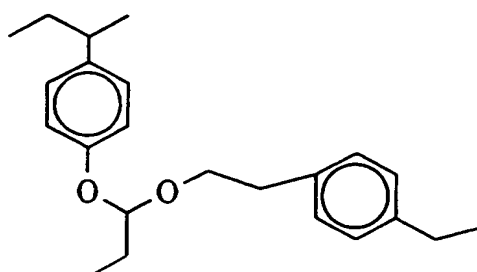


【化18】



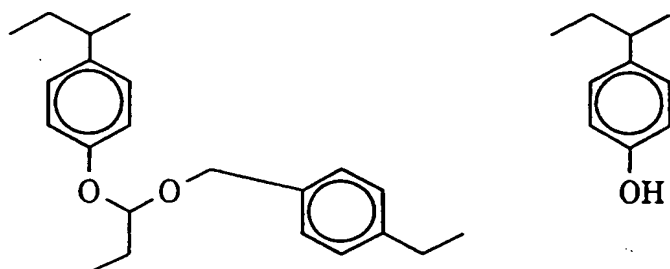
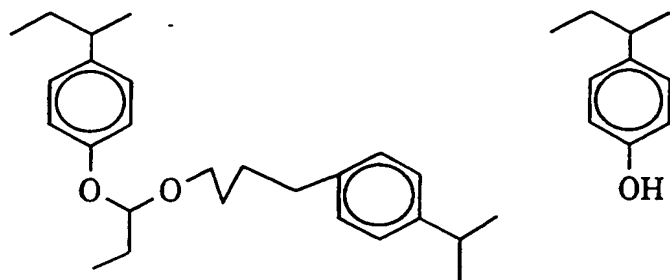
【0051】

【化19】



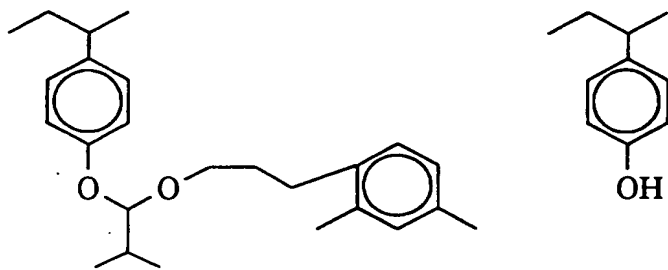
【0052】

【化20】



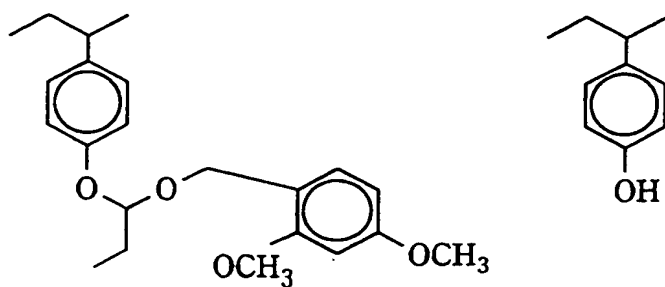
【0053】

【化21】



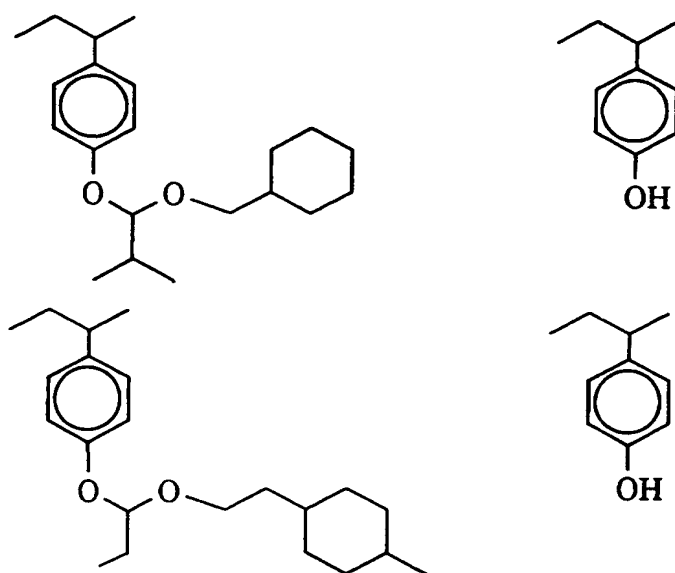
【0054】

## 【化 2 2】



【0055】

## 【化 2 3】



【0056】

酸で分解し得る基（酸分解性基）の含有率（保護率）は、樹脂中の酸で分解されてアルカリ可溶性基となりうる基の数（A）と酸で分解し得る基で保護されていないアルカリ可溶性基の数（S）をもって、 $A / (A + S)$  で表される。含有率は好ましくは 0.01～0.4、より好ましくは 0.05～0.40、更に好ましくは 0.05～0.38 である。

【0057】

成分（A）の重量平均分子量（Mw）は、1,500～5,000 の範囲であることが好ましい。

また、分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) は、好ましくは 1.0 ~ 4.0、より好ましくは 1.0 ~ 2.0、特に好ましくは 1.0 ~ 1.6 である。

ここで、重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーのポリスチレン換算値をもって定義される。

また、成分 (A) のポリマーは、2 種類以上組み合わせて使用してもよい。

成分 (A) のポリマーの添加量は、ポジ型レジスト組成物の固形分に対し、80 ~ 98 質量% が適当であり、好ましくは 85 ~ 96 質量% である。

[2] (B) 成分：活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物

#### 【0058】

本発明のレジスト組成物は、活性光線又は放射線（電子線、X 線又は EUV）の照射により酸を発生する化合物（酸発生剤）を含む。酸発生剤 (B) は、酸発生剤を含有するレジスト膜が、活性放射線の照射を受けることにより、酸を発生する化合物である。即ち、酸発生剤が直接、照射を受け酸を発生する化合物であっても、照射により樹脂などの構成成分から 2 次電子が放出され、それにより酸を発生する化合物であってもよい。

本発明で使用されるこのような化合物としては、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使用されている公知の光（400 ~ 200 nm の紫外線、遠紫外線、特に好ましくは、g 線、h 線、i 線、KrF エキシマレーザー光）、ArF エキシマレーザー光、X 線、電子線、EUV、分子線又はイオンビームにより酸を発生する化合物及びそれらの混合物の中から適宜に選択して使用することができる。

本発明においては、酸発生剤として、(B-1) 活性光線又は放射線の照射によりスルホン酸を発生する化合物 (B-1) を含むことが好ましい。

#### 【0059】

活性光線又は放射線の照射により、スルホン酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖または側鎖に導入した化合物、たとえば、特開昭 63-26653 号、特開昭 55-164824 号、特開昭 62-69263 号、特開昭 63-146038 号、特開昭 63-163452 号、特開昭 62-153853 号

、特開昭 63-146029 号等の公報に記載の化合物を用いることができる。

さらに米国特許第 3,779,778 号、欧州特許第 126,712 号等の公報に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。

#### 【0060】

また、スルホン酸を発生する、公知のジアゾニウム塩、ホスホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、セレノニウム塩等のオニウム塩、有機ハロゲン化合物、*o*-ニトロベンジルスルホネート化合物、*N*-イミノスルホネート化合物、*N*-イミドスルホネート化合物、ジアゾスルホン化合物、ジアゾジスルホン化合物、ジスルホン化合物等を挙げることができる。

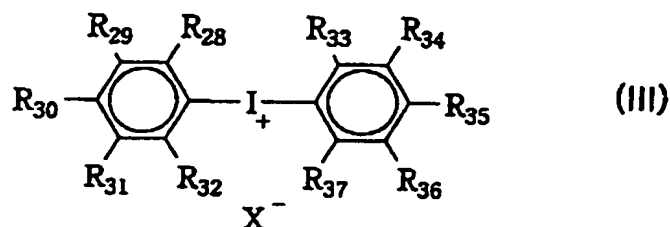
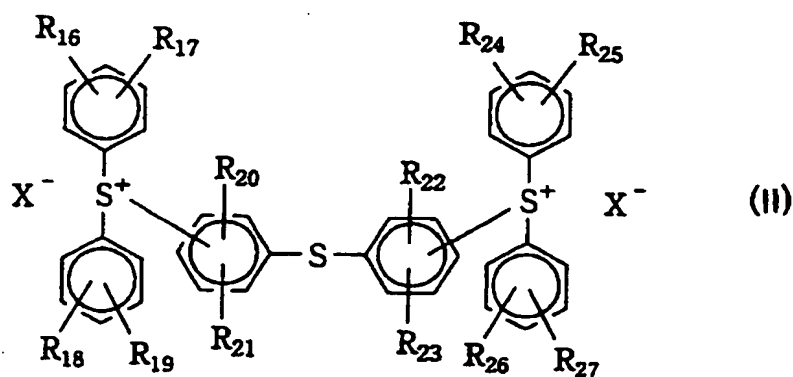
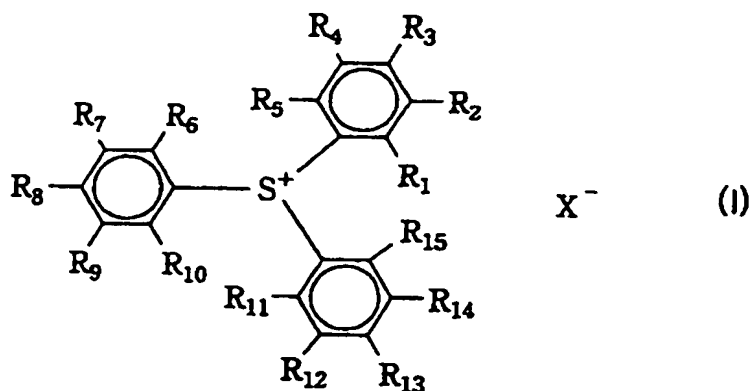
#### 【0061】

好ましくは、スルホニウム、又はヨードニウムのスルホン酸塩化合物、*N*-ヒドロキシイミドのスルホン酸エステル化合物、又はジスルホニルジアゾメタン化合物である。

これらの中で特に好ましくは、特開平 10-7653 号、特開平 11-2901 号等の公報に記載の *N*-イミドスルホネート化合物、特開平 4-210960 号、欧州特許第 417557 号等の公報に記載のジアゾジスルホン化合物、更に下記一般式 (I) ~ (III) で表されるスルホニウム塩、ヨードニウム塩を挙げるができるが、下記一般式 (I) ~ (III) で表されるスルホニウム塩、ヨードニウム塩が一番好ましい。

#### 【0062】

## 【化 2 4】



## 【0063】

一般式 (I) ~ 一般式 (III) 中の  $R_1 \sim R_{37}$  は、各々独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシル基、ハロゲン原子、または、 $-S-R$  38 で示すことができる基である。

$R_1 \sim R_{37}$  が表すアルキル基は、直鎖状でもよく、分岐状でもよく、環状でもよい。直鎖状又は分岐状アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基など、例えば炭素数 1 ~ 4 個のアルキル基を挙げることができる。環状アルキル基としては、例えば

シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基など炭素数 3 ～ 8 個のアルキル基を挙げることができる。

#### 【0064】

R<sub>1</sub>～R<sub>37</sub>が表すアルコキシ基は、直鎖状でもよく、分岐状でもよく、環状アルコキシ基でもよい。直鎖状又は分岐状アルコキシ基としては、例えば炭素数 1 ～ 8 個のもの例えばメトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、t-ブトキシ基、オクチルオキシ基などを挙げることができる。環状アルコキシ基としては、例えば、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基が挙げられる。

#### 【0065】

R<sub>1</sub>～R<sub>37</sub>が表すハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子を挙げることができる。

R<sub>1</sub>～R<sub>37</sub>が表す-S-R<sub>38</sub>中のR<sub>38</sub>は、アルキル基、又はアリール基である。R<sub>38</sub>が表すアルキル基の範囲としては、例えばR<sub>1</sub>～R<sub>37</sub>が表すアルキル基として既に列挙したアルキル基中のいずれをも挙げることができる。

R<sub>38</sub>が表すアリール基は、フェニル基、トリル基、メトキシフェニル基、ナフチル基など、炭素数 6 ～ 14 個のアリール基を挙げることができる。

#### 【0066】

R<sub>1</sub>～R<sub>38</sub>が表すアルキル基以下、アリール基までは、いずれも基の一部に更に置換基を有していてもよい。置換基としては、好ましくは、炭素数 1 ～ 4 個のアルコキシ基、炭素数 6 ～ 10 個のアリール基、炭素数 2 ～ 6 個のアルケニル基を挙げることができ、シアノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ニトロ基、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、沃素原子）を挙げることができる。

#### 【0067】

一般式 (I) 中のR<sub>1</sub>～R<sub>15</sub>で示す基は、そのうちの2つ以上が結合し、環を形成していてもよい。環は、R<sub>1</sub>～R<sub>15</sub>で示す基の末端が直接結合して形成してもよい。炭素、酸素、イオウ、及び窒素から選択される1種又は2種以上の元素を介して間接的に結びあい、環を形成していてもよい。R<sub>1</sub>～R<sub>15</sub>のうちの2つ

以上が結合して形成する環構造としては、フラン環、ジヒドロフラン環、ピラン環、トリヒドロピラン環、チオフェン環、ピロール環などに見られる環構造と同一の構造を挙げることができる。一般式 (I I) 中の  $R_{16} \sim R_{27}$  についても同様のことを言うことができる。2つ以上が直接又は間接に結合し、環を形成していてもよい。一般式 (I I I) 中の  $R_{28} \sim R_{37}$  についても同様である。

#### 【0068】

一般式 (I) ~ (III) は  $X^-$  を有する。一般式 (I) ~ (III) が有する  $X^-$  は、酸のアニオンである。

アニオンを形成している酸は、スルホン酸であり、好ましくは、ひとつ以上のフッ素原子を含有するベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、又はアントラセンスルホン酸である。上記のベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、又はアントラセンスルホン酸は、直接フッ素原子で置換されたものでもよいし、フッ素原子を有する置換基で置換されたものであってもよい。

置換基としては、アルキル基、アルコキシル基、アシル基、アシロキシル基、スルホニル基、スルホニルオキシ基、スルホニルアミノ基、アリール基、アラルキル基、アルコキシカルボニル基などの有機基がフッ素原子で置換された基を挙げることができる。

また、上記のベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、又はアントラセンスルホン酸は、フッ素以外のハロゲン原子、水酸基、ニトロ基等で置換されていてもよい。

#### 【0069】

$X^-$  のアニオンを形成するベンゼンスルホン酸などに結合するアルキル基は、例えば炭素数 1 ~ 12 のアルキル基である。アルキル基は、直鎖状でもよく、分岐状でもよく、環状でもよい。少なくとも 1 個のフッ素原子、好ましくは 25 個以下のフッ素原子が置換している。具体的にはトリフロロメチル基、ペンタフロロエチル基、2, 2, 2-トリフロロエチル基、ヘプタフロロプロピル基、ヘプタフロロイソプロピル基、パーフロロブチル基、パーフロロオクチル基、パーフロロデシル基、パーフロロシクロヘキシル基等を挙げることができる。なかでも、全てフッ素で置換された炭素数 1 ~ 4 のパーフロロアルキル基が好ましい。



## 【0070】

アルキル基とともにあるいは単独で上記のベンゼンスルホン酸などに結合するアルコキシ基は、炭素数が1～12のアルコキシ基である。アルコキシ基は、直鎖状でもよく、分岐状でもよく、環状でもよい。少なくとも1個のフッ素原子、好ましくは25個以下のフッ素原子が置換している。具体的にはトリフロロメトキシ基、ペンタフロロエトキシ基、ヘプタフロロイソプロピルオキシ基、パーフロロブトキシ基、パーフロロオクチルオキシ基、パーフロロドデシルオキシ基、パーフロロシクロヘキシルオキシ基等を挙げることができる。なかでも、全てフッ素で置換された炭素数1～4のパーフロロアルコキシ基が好ましい。

## 【0071】

アルキル基とともにあるいは単独で上記のベンゼンスルホン酸などに結合するアシル基は、炭素数2～12、1～23個のフッ素原子で置換されているものが好ましい。具体的にはトリフロロアセチル基、フロロアセチル基、ペンタフロロプロピオニル基、ペンタフロロベンゾイル基等を挙げることができる。

## 【0072】

アルキル基とともにあるいは単独で上記のベンゼンスルホン酸などに結合するアシロキシ基は、炭素数が2～12、1～23個のフッ素原子で置換されているものが好ましい。具体的にはトリフロロアセトキシ基、フロロアセトキシ基、ペンタフロロプロピオニルオキシ基、ペンタフロロベンゾイルオキシ基等を挙げることができる。

アルキル基とともにあるいは単独で上記のベンゼンスルホン酸などに結合するスルホニル基としては、炭素数が1～12、1～25個のフッ素原子で置換されているものが好ましい。具体的にはトリフロロメタンスルホニル基、ペンタフロロエタンスルホニル基、パーフロロブタンスルホニル基、パーフロロオクタンスルホニル基、ペンタフロロベンゼンスルホニル基、4-トリフロロメチルベンゼンスルホニル基等を挙げることができる。

## 【0073】

アルキル基とともにあるいは単独で上記のベンゼンスルホン酸などに結合する上記スルホニルオキシ基としては、炭素数が1～12、1～25個のフッ素原子

で置換されているものが好ましい。具体的にはトリフロロメタンスルホニルオキシ、パーフロロブタンスルホニルオキシ基、4-トリフロロメチルベンゼンスルホニルオキシ基等を挙げることができる。

アルキル基とともにあるいは単独で上記のベンゼンスルホン酸などに結合する上記スルホニルアミノ基としては、炭素数が1～12であって、1～25個のフッ素原子で置換されているものが好ましい。具体的にはトリフロロメタンスルホニルアミノ基、パーフロロブタンスルホニルアミノ基、パーフロロオクタンスルホニルアミノ基、ペンタフロロベンゼンスルホニルアミノ基等を挙げることができる。

#### 【0074】

アルキル基とともにあるいは単独で上記のベンゼンスルホン酸などに結合する上記アリール基としては、炭素数が6～14、1～9個のフッ素原子で置換されているものが好ましい。具体的にはペンタフロロフェニル基、4-トリフロロメチルフェニル基、ヘプタフロロナフチル基、ノナフロロアントラニル基、4-フロロフェニル基、2,4-ジフロロフェニル基等を挙げることができる。

アルキル基とともにあるいは単独で上記のベンゼンスルホン酸などに結合する上記アラルキル基としては、炭素数が7～10、1～15個のフッ素原子で置換されているものが好ましい。具体的にはペンタフロロフェニルメチル基、ペンタフロロフェニルエチル基、パーフロロベンジル基、パーフロロフェネチル基等を挙げることができる。

アルキル基とともにあるいは単独で上記のベンゼンスルホン酸などに結合する上記アルコキシカルボニル基としては、炭素数が2～13、1～25個のフッ素原子で置換されているものが好ましい。具体的にはトリフロロメトキシカルボニル基、ペンタフロロエトキシカルボニル基、ペンタフロロフェノキシカルボニル基、パーフロロブトキシカルボニル基、パーフロロオクチルオキシカルボニル基等を挙げることができる。

#### 【0075】

このようなアニオンの中で、最も好ましいX<sup>-</sup>はフッ素置換ベンゼンスルホン酸アニオンであり、中でもペンタフルオロベンゼンスルホン酸アニオンが特に好

ましい。

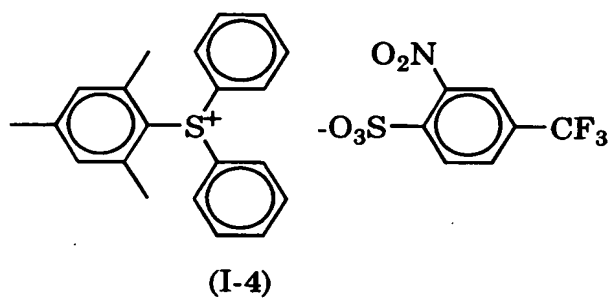
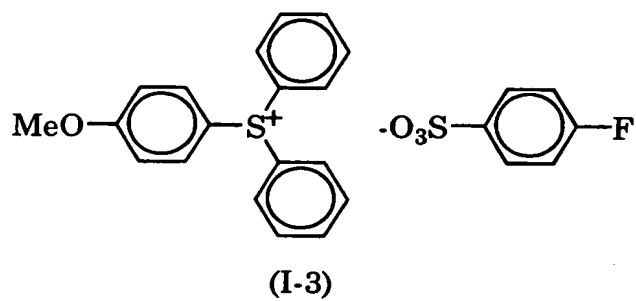
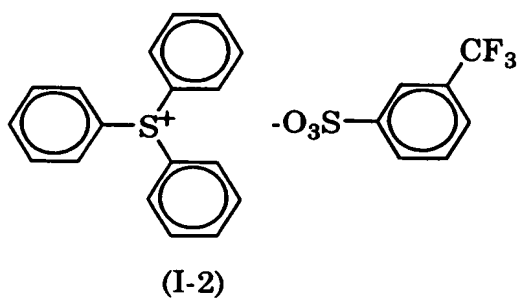
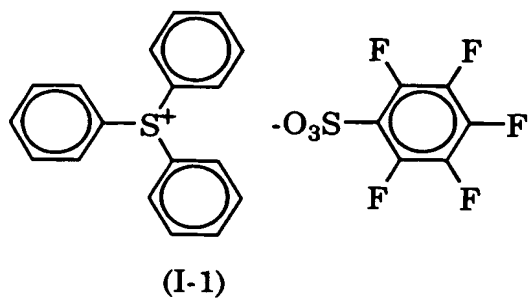
また、上記含フッ素置換基を有するベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、又はアントラセンスルホン酸は、さらに直鎖状、分岐状あるいは環状アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、スルホニル基、スルホニルオキシ基、スルホニルアミノ基、アリール基、アラルキル基、アルコキシカルボニル基（これらの炭素数範囲は前記のものと同様）、ハロゲン（フッ素を除く）、水酸基、ニトロ基等で置換されてもよい。

#### 【0076】

以下に、これらの一般式（I）～(III)で表される化合物の具体例を示すが、これに限定されるものではない。

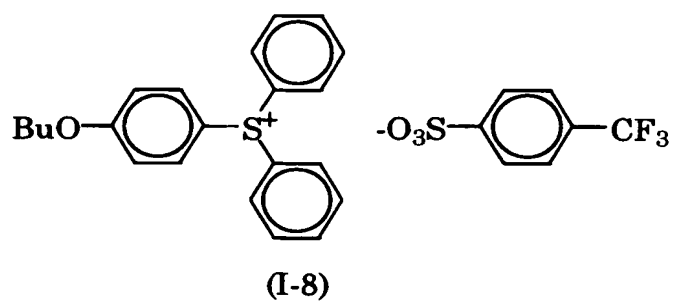
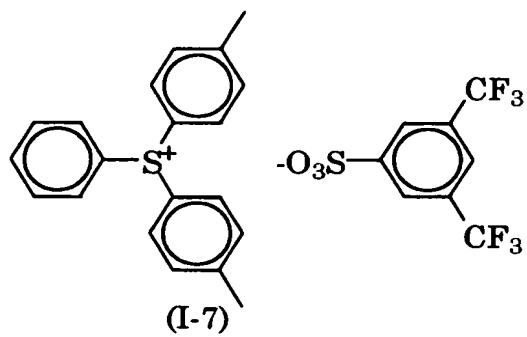
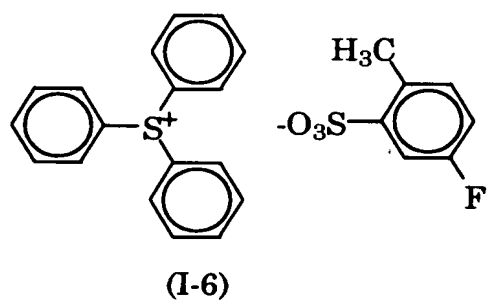
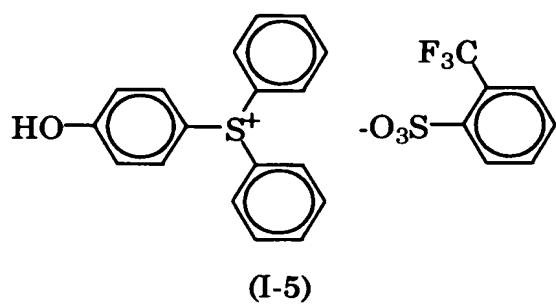
#### 【0077】

【化 25】



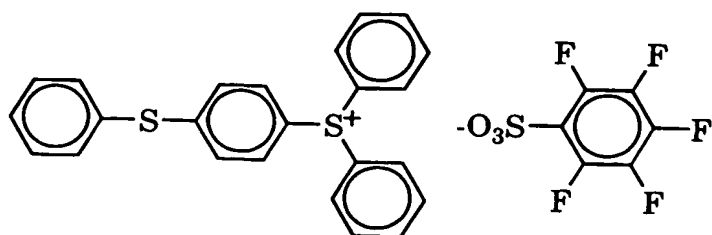
【0078】

【化 26】

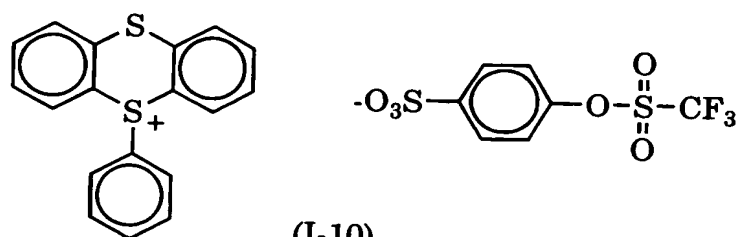


【0079】

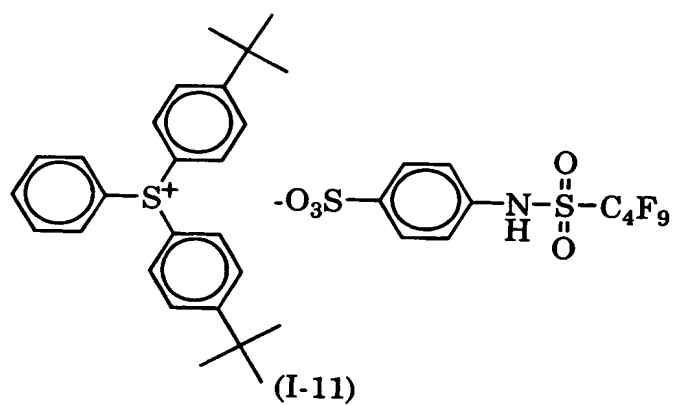
【化 27】



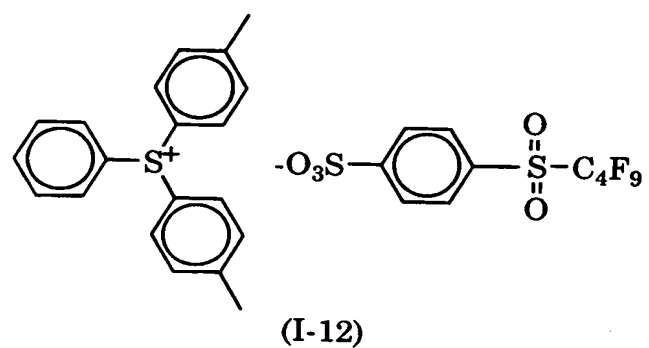
(I-9)



(I-10)



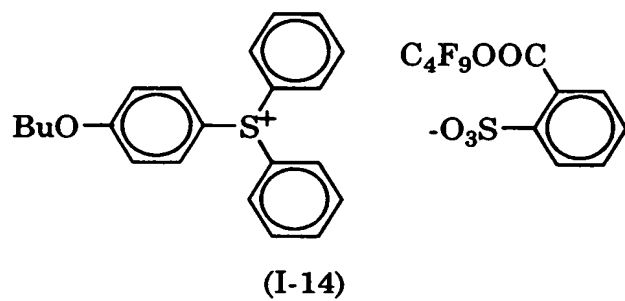
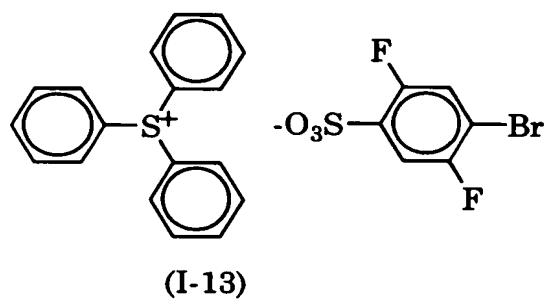
(I-11)



(I-12)

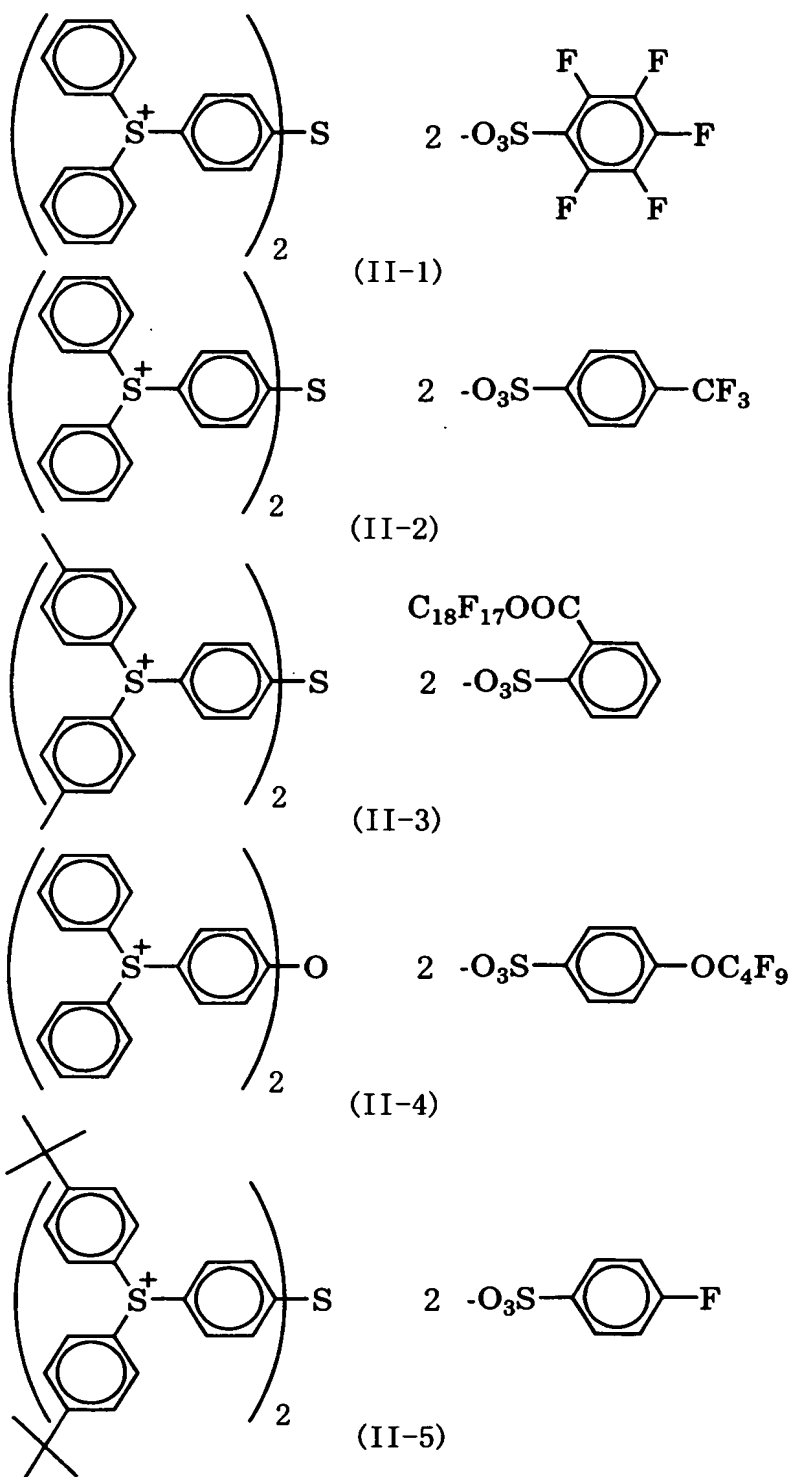
【0080】

【化 28】



【0081】

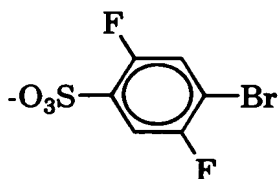
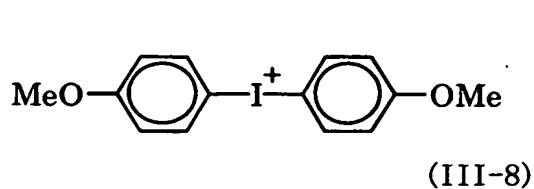
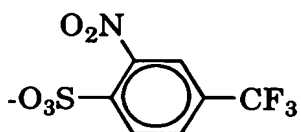
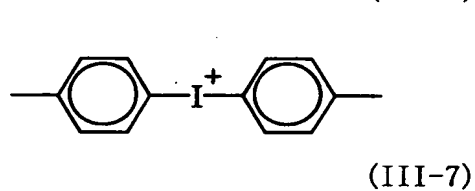
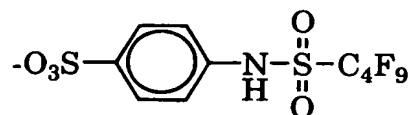
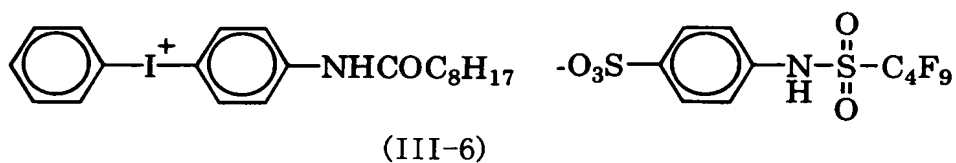
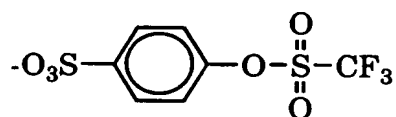
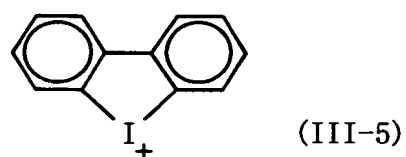
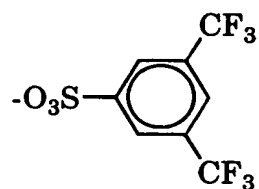
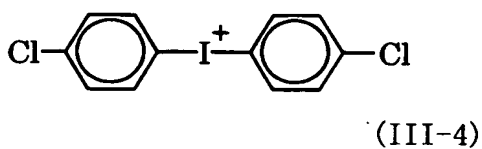
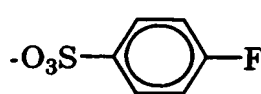
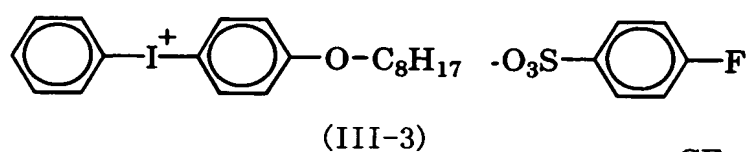
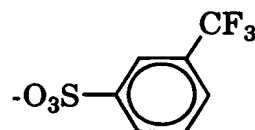
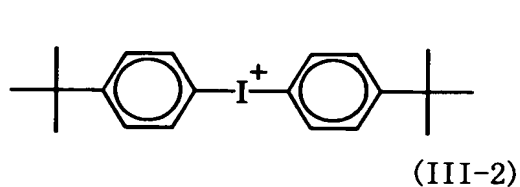
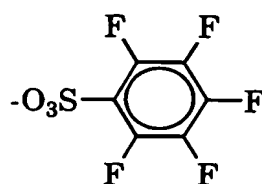
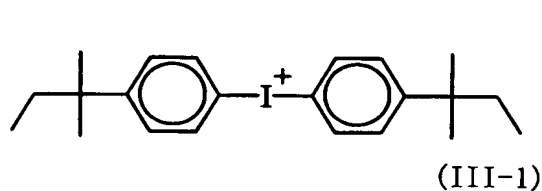
【化 29】



【0082】



## 【化 30】



## 【0083】

また、一般式 (I) ~ (III) における酸のアニオンである X<sup>-</sup>が、未置換あるいはフッ素原子以外の置換基を有するベンゼンスルホン酸であるオニウム塩であ

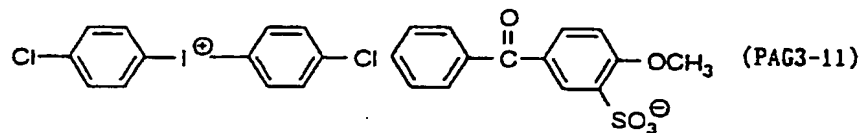
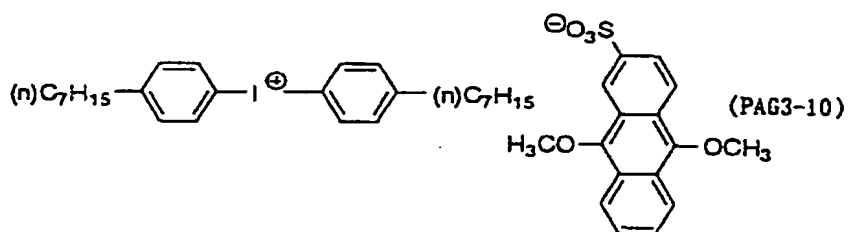
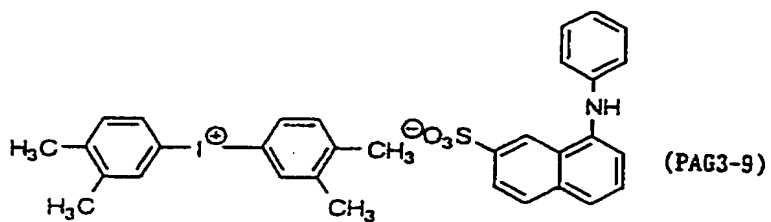
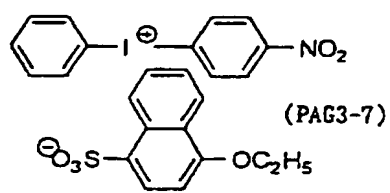
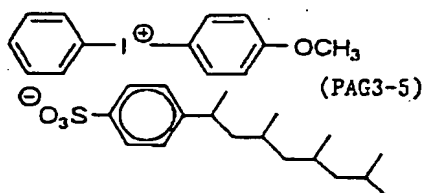
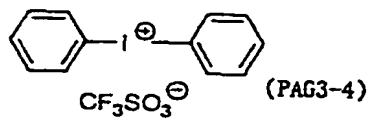
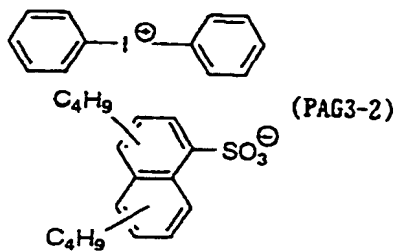
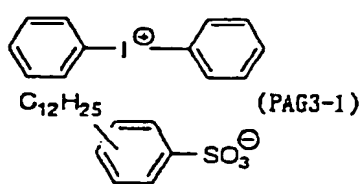
ってもよい。この置換基の例としては、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロオキシ基、アリール基、ヒドロキシ基、ニトロ基、ハロゲン原子（C l、B r 等）等を挙げることができる。

さらに、X<sup>-</sup>が炭素数 1 ～ 20 のアルカンスルホン酸のアニオンであるオニウム塩であってもよく、この場合フッ素置換されたアルカンスルホン酸のアニオンを有するオニウム塩がさらに好ましい。

先の例示に加え、更に一般式（I）～（III）で表される化合物及びその他のオニウム塩の具体例を以下に挙げるが、これらに限定されるものではない。

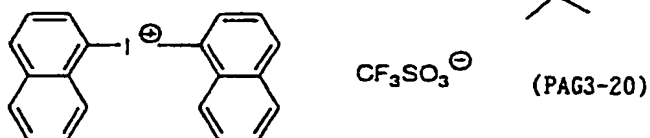
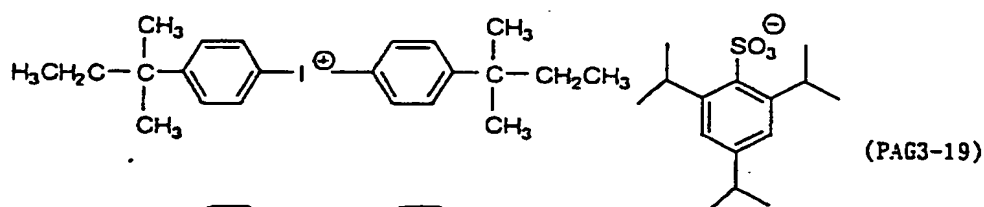
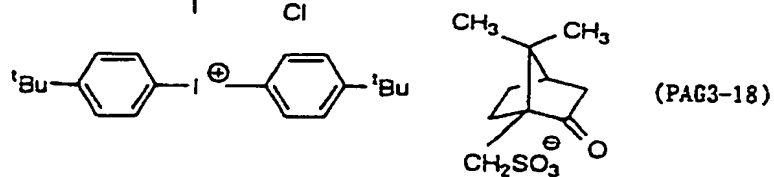
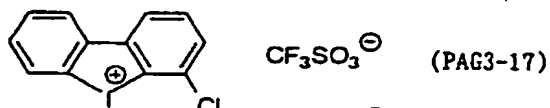
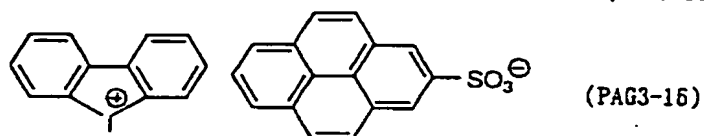
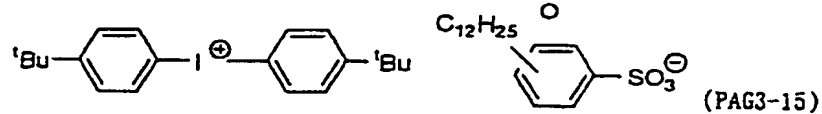
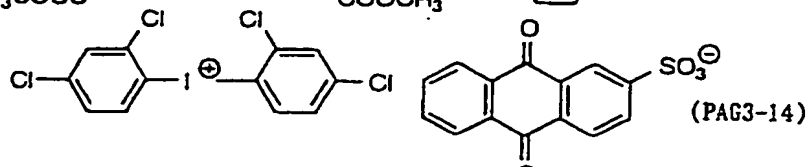
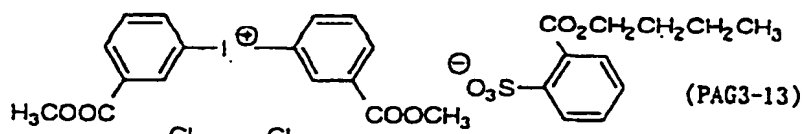
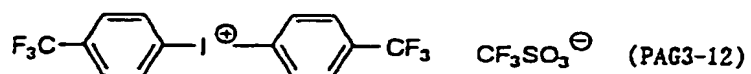
【0084】

## 【化 31】



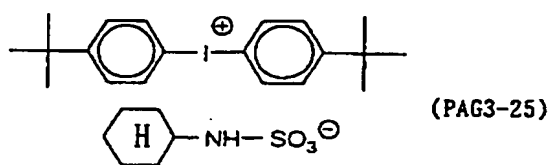
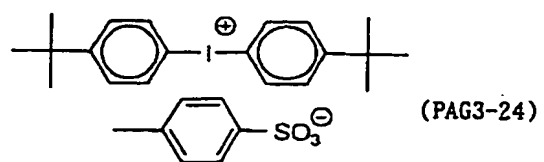
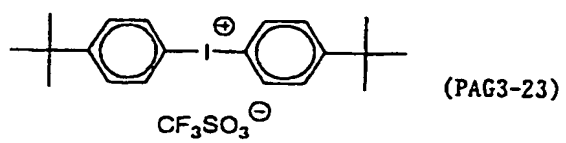
【0085】

## 【化 3 2】



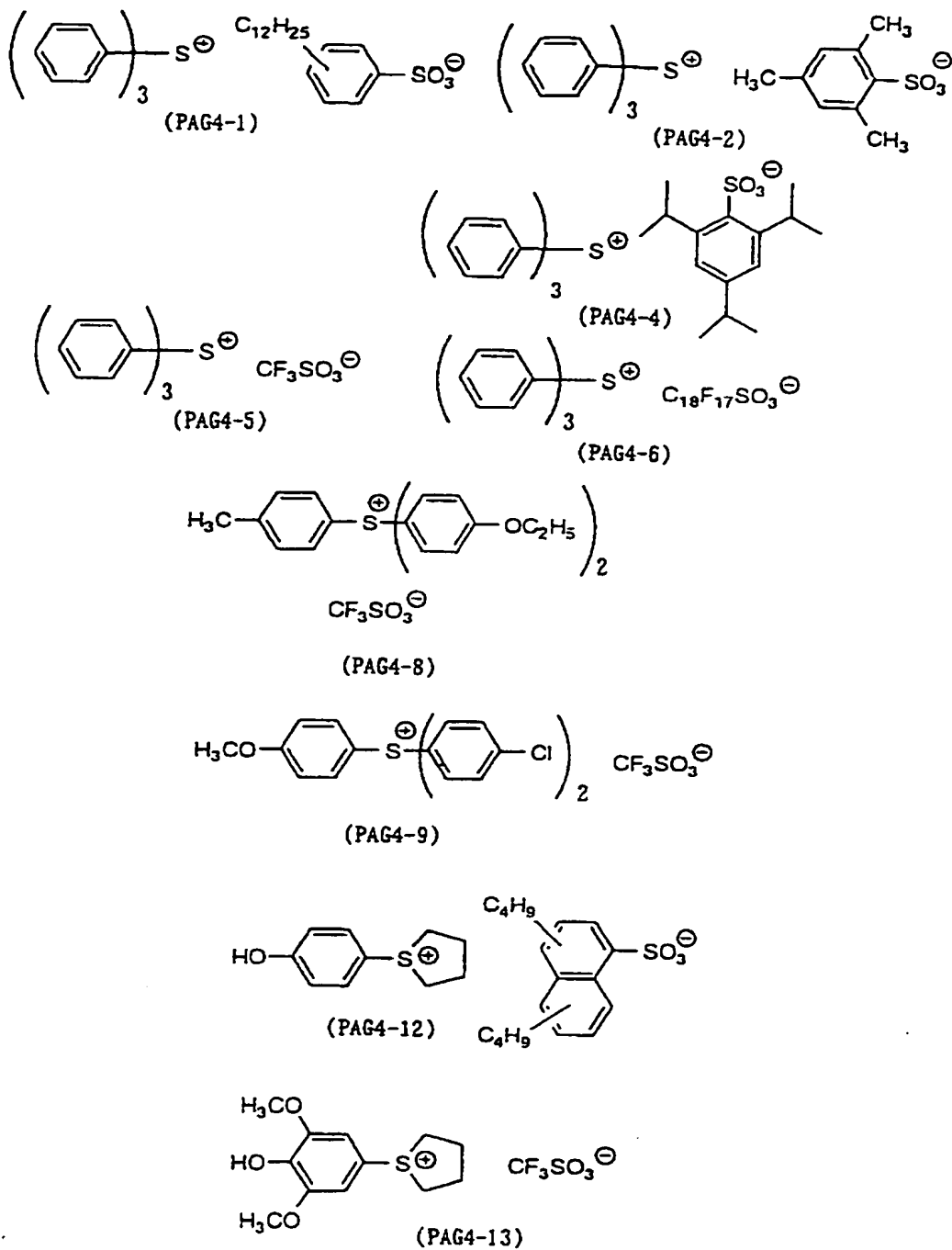
【0086】

## 【化 3 3】



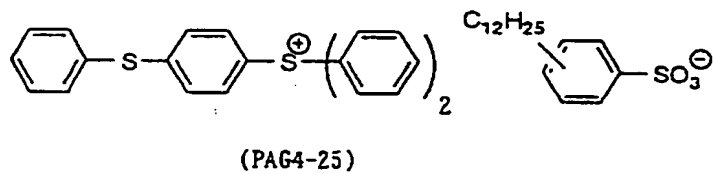
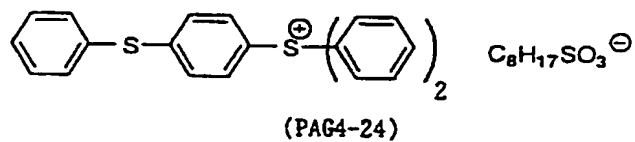
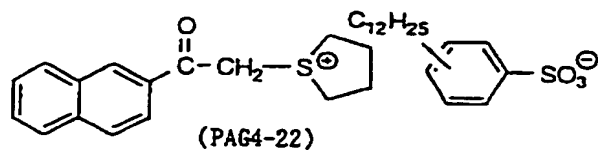
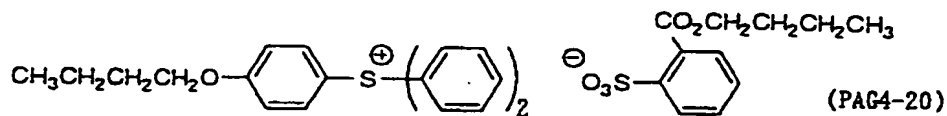
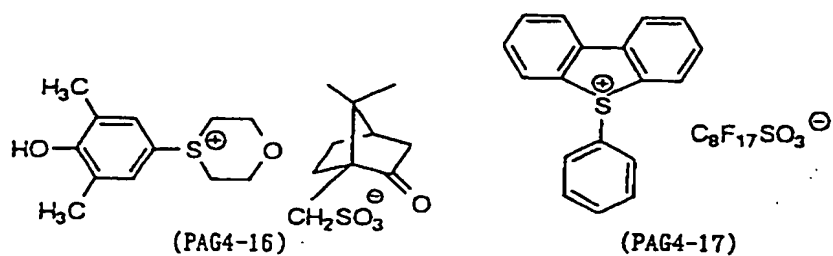
【 0 0 8 7 】

## 【化 3 4】



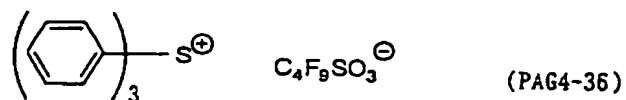
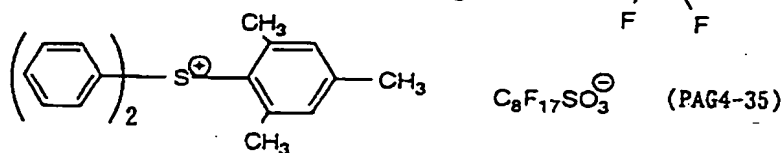
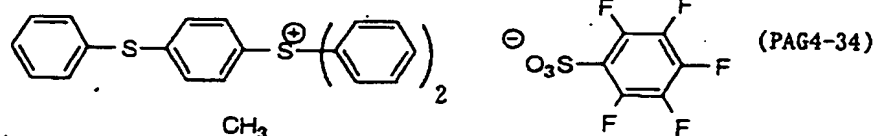
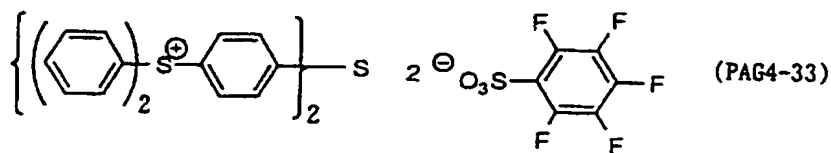
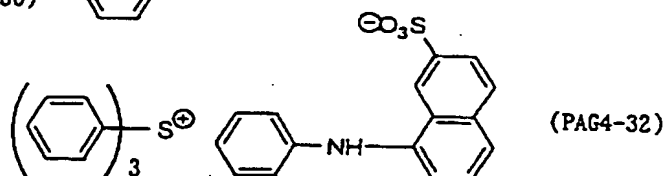
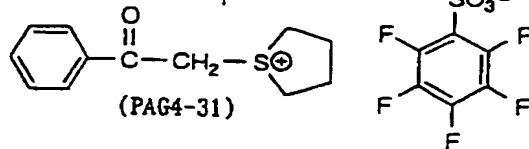
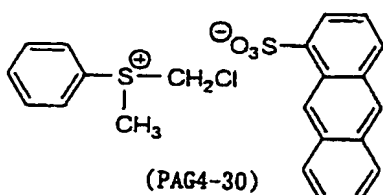
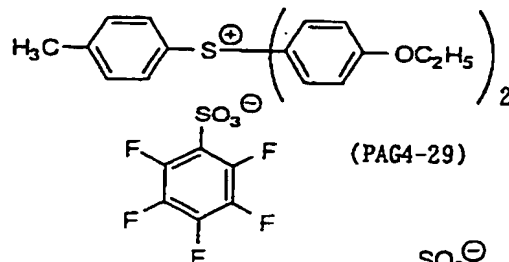
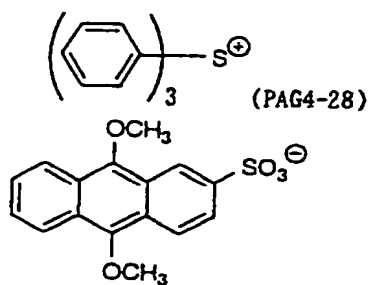
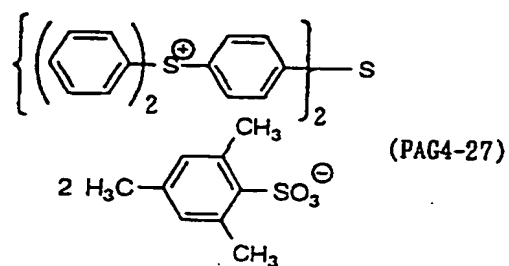
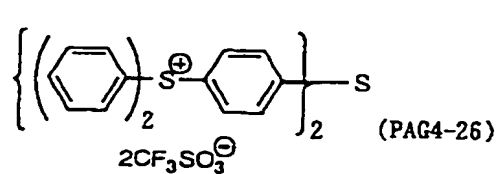
【0088】

## 【化 35】



## 【0089】

## 【化 36】

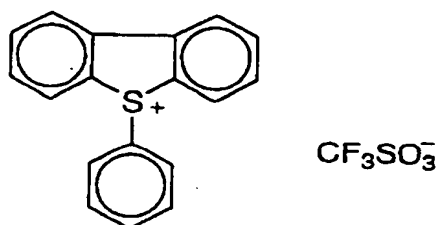


【0090】



## 【化 37】

PAG4-37



## 【0091】

上記一般式 (I) 及び一般式 (II) の化合物は、次のような方法で合成できる。例えば、アリールマグネシウムブロミドなどのアリールグリニャール試薬とフェニルスルホキシドとを反応させ、得られたトリアリールスルホニウムハライドを対応するスルホン酸と塩交換する。別の方法もある。例えば、フェニルスルホキシドと対応する芳香族化合物をメタンスルホン酸／五酸化二リンあるいは塩化アルミニウムなどの酸触媒を用いて縮合、塩交換する方法がある。また、ジアリールヨードニウム塩とジアリールスルフィドを酢酸銅などの触媒を用いて縮合、塩交換する方法などによって合成できる。上記のいずれの方法でも、フェニルスルホキシドは、置換基をベンゼン環に置換させていてもよく、そのような置換基がなくてもよい。

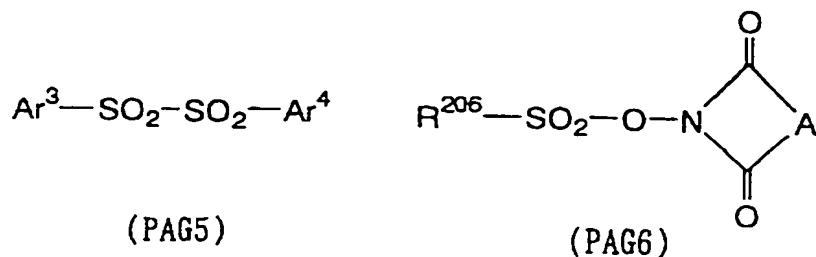
上記一般式 (III) の化合物は過ヨウ素酸塩を用いて芳香族化合物を反応させることにより合成可能である。

## 【0092】

(B) 成分の化合物が、ジスルホン化合物、N-イミドスルホネート化合物、ジアゾジスルホン化合物である場合は、それぞれ下記一般式 (PAG5)、(PAG6)、(PAG7) で表される化合物が好ましい。

## 【0093】

## 【化 3 8】

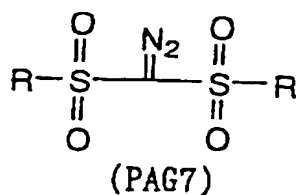


## 【0094】

式中、 $\text{Ar}^3$ 、 $\text{Ar}^4$ は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。 $\text{R}^{206}$ は置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。 $\text{A}$ は置換もしくは未置換のアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基を示す。

## 【0095】

## 【化 3 9】



## 【0096】

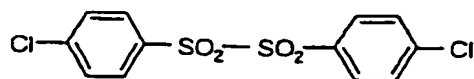
式中、 $\text{R}$ は、直鎖、分岐又は環状アルキル基、あるいは置換していてもよいアリール基を表す。

## 【0097】

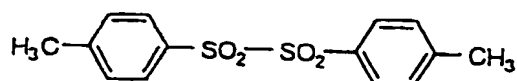
以下に、下記一般式（PAG5）、（PAG6）、又は（PAG7）で表される化合物の具体例を挙げるが、これらに限定されるものではない。

## 【0098】

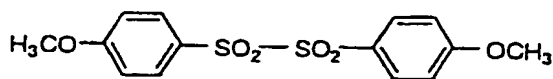
## 【化 40】



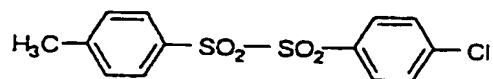
(PAG5-1)



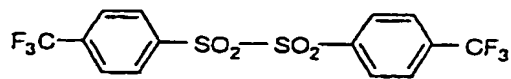
(PAG5-2)



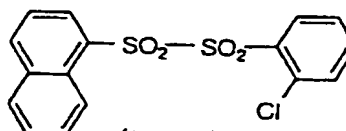
(PAG5-3)



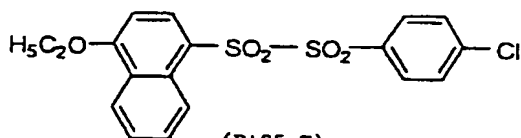
(PAG5-4)



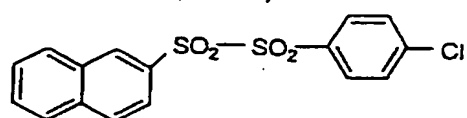
(PAG5-5)



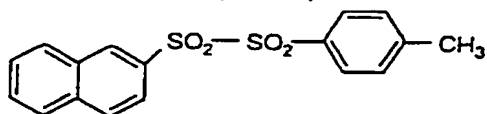
(PAG5-6)



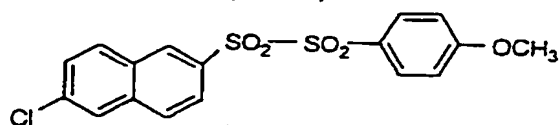
(PAG5-7)



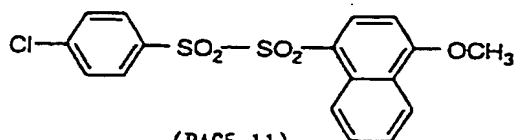
(PAG5-8)



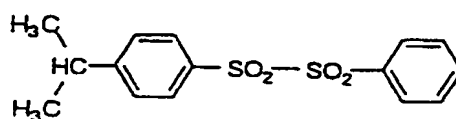
(PAG5-9)



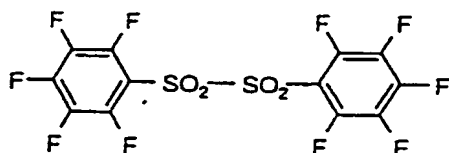
(PAG5-10)



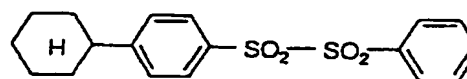
(PAG5-11)



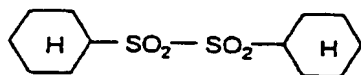
(PAG5-12)



(PAG5-13)



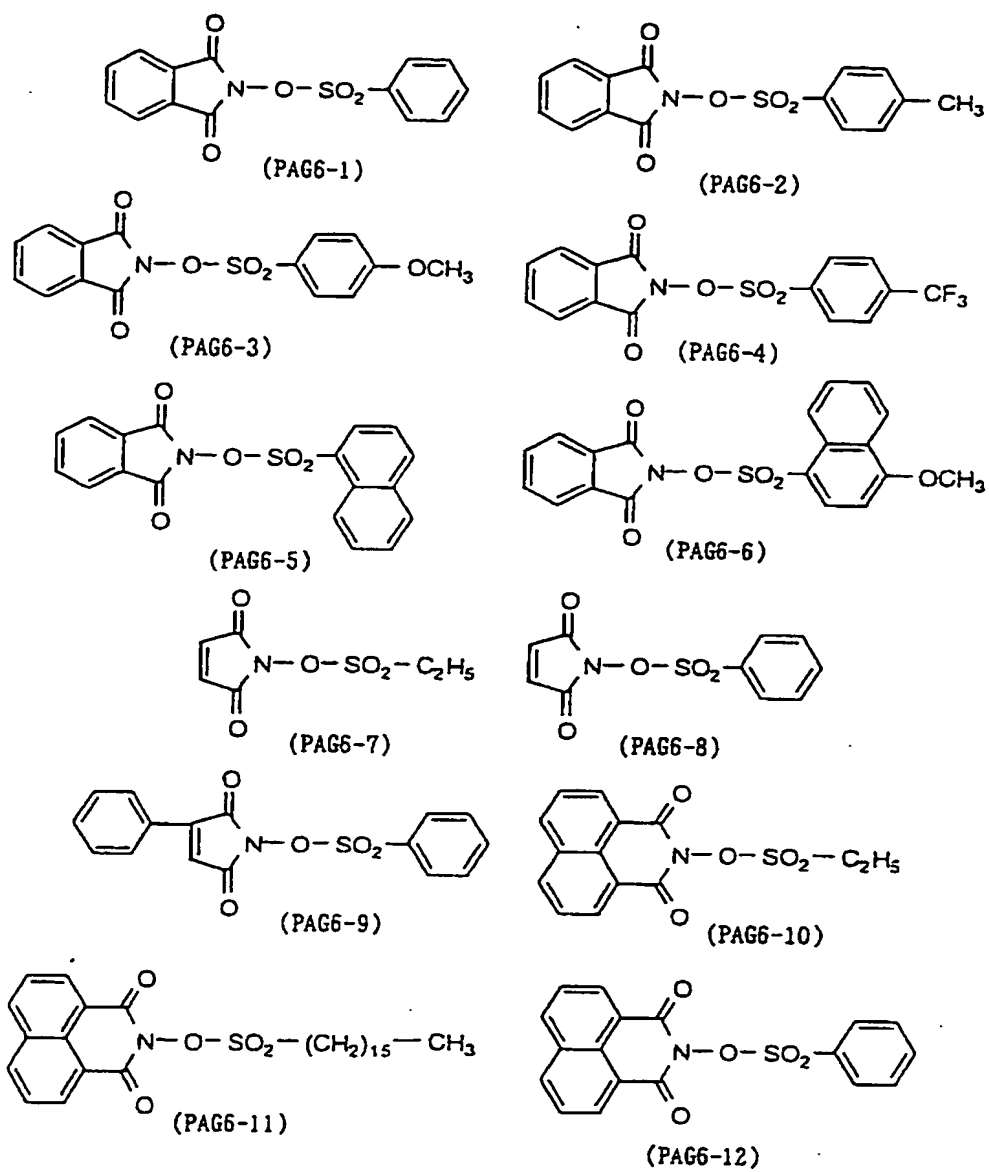
(PAG5-14)



(PAG5-15)

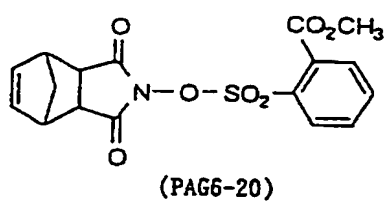
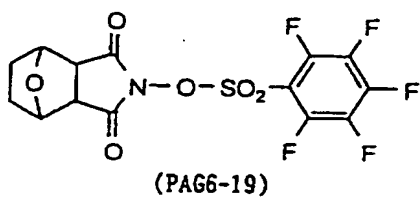
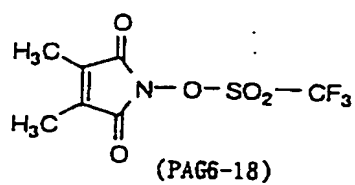
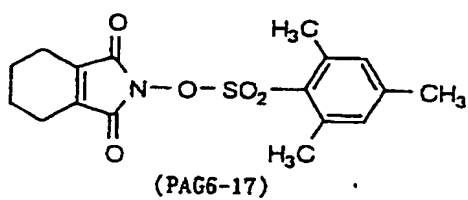
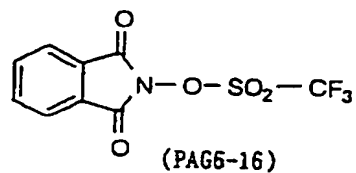
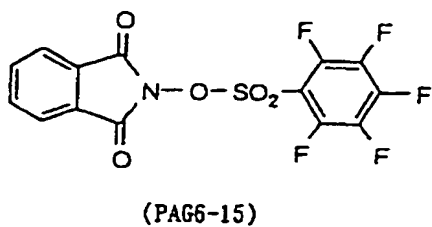
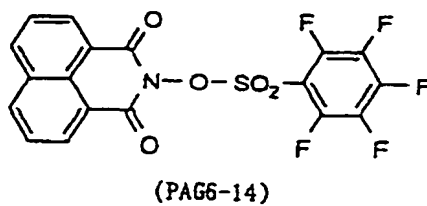
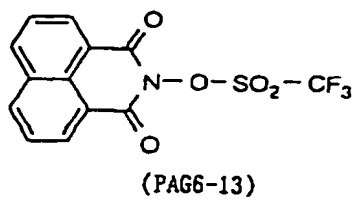
## 【0099】

## 【化 4 1】



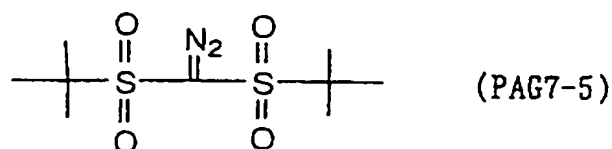
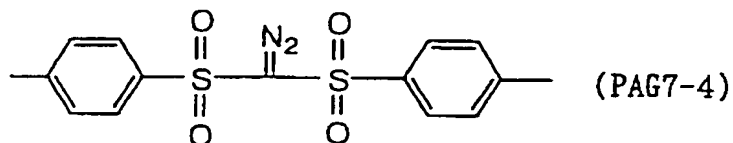
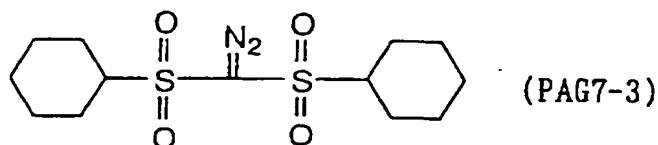
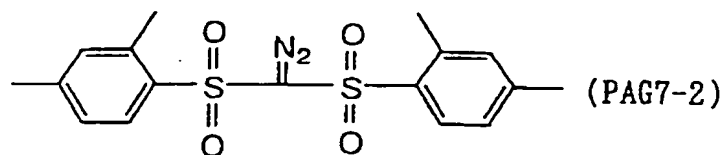
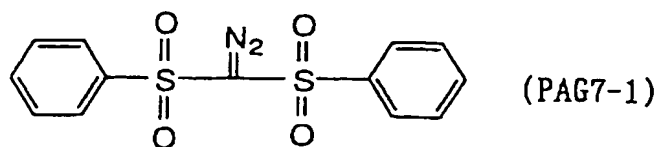
## 【0100】

## 【化 4 2】



【 0 1 0 1 】

## 【化 4 3】



## 【0102】

本発明で使用される (B-1) 成分の含有量は、全ポジ型レジスト組成物の固形分に対し、一般的に 1～30 質量%が好ましく、2～25 質量%がより好ましく、2～20 質量%が特に好ましい。

## 【0103】

B-2 成分：活性光線又は放射線の照射によりカルボン酸を発生する化合物

本発明におけるレジスト組成物は、(B-1)成分の酸発生剤に加え、さらに活性光線又は放射線の照射によりカルボン酸を発生する化合物 (B-2) を含有することが好ましい。

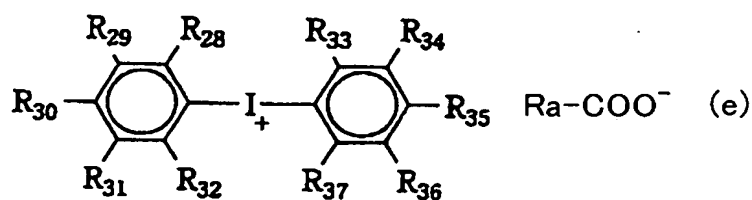
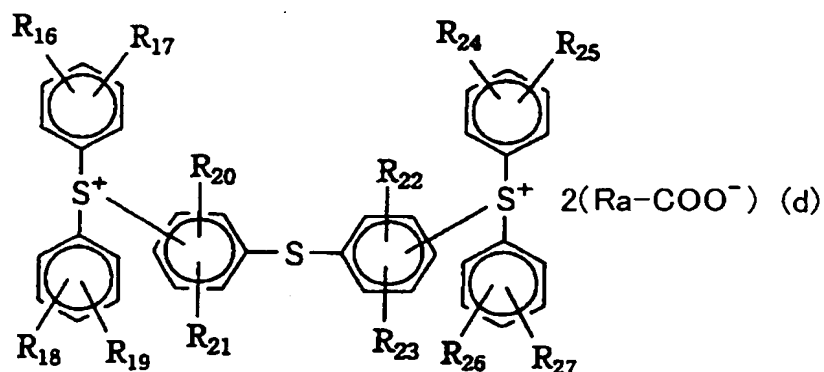
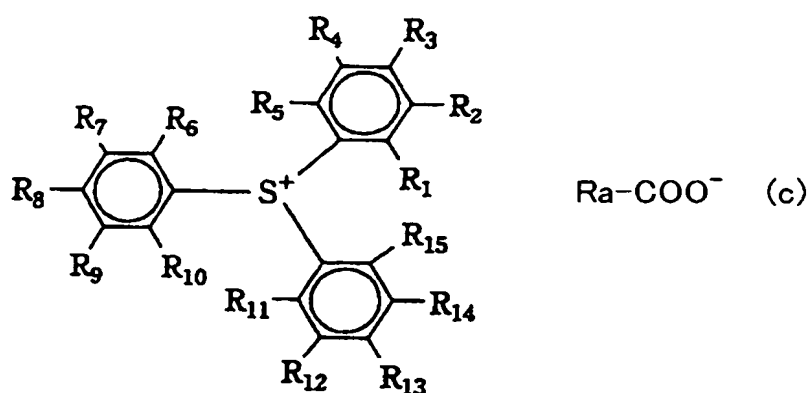
カルボン酸発生化合物としては、特に限定されるものではないが、一般式 (a) :  $Ra-COOH$  で表される構造のカルボン酸を発生する化合物が好ましい。具体的には、スルホニウム又はヨードニウムの一般式 (a) で表されるカルボン

酸塩化合物、N-ヒドロキシイミドの一般式 (a) で表されるカルボン酸エステル化合物等が挙げられる。

これらの中で好ましくは、下記一般式 (c)、(d)、(e) で表される化合物である。

【0104】

【化44】



【0105】

一般式 (c) ~ (e) において、R<sub>1</sub>~R<sub>37</sub>は各々独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシル基、ハロゲン原子、または、-S-R<sub>38</sub>で示

することができる基である。

#### 【0106】

R<sub>a</sub>はアルキル基またはアリール基を表す。

R<sub>a</sub>としてのアルキル基は、直鎖又は分岐状であっても、置換基を有していてもよく、好ましくは炭素数1～30の直鎖又は分岐状のアルキル基である。

R<sub>a</sub>としてのアリール基は、置換基を有していてもよく、好ましくは炭素数6～20のアリール基である。

#### 【0107】

R<sub>a</sub>のアルキル基が有していてもよい置換基としては、例えば、アリール基（フェニル基、ナフチル基等）、シクロアルキル基（シクロヘキシル基、シクロヘプチル基等）、ヒドロキシ基、アルコキシ基（メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基、オクチルオキシ基等）、ハロゲン原子（ヨウ素原子、臭素原子、塩素原子、フッ素原子）、ハロゲン原子で置換されたアルキル基、アルキルカルボニル基（メチルカルボニル基、エチルカルボニル基、ブチルカルボニル基等）、アルキルカルボニルオキシ基（メチルカルボニルオキシ基、エチルカルボニルオキシ基、ブチルカルボニルオキシ基等）、アルキルオキシカルボニル基（メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基等）、シアノ基、ニトロ基、N-アルキルアミノカルボニル基、N, N-ジアルキルアミノカルボニル基、アルキルカルボニルアミノ基等を挙げることができる。

R<sub>a</sub>のアリール基が有していてもよい置換基としては、例えば、アルキル基（メチル基、エチル基、イソプロピル基、ブチル基、t-ブチル基、オクチル基等）や、上記アルキル基の置換基の例として挙げたものと同じものを挙げることができる。

#### 【0108】

R<sub>a</sub>は、より好ましくは、置換基を有していてもよい炭素数1～24の直鎖又は分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよいフェニル基、置換基を有していてもよいナフチル基であり、特に好ましくは、置換基を有していてもよい炭素数1～18のアルキル基、置換基を有していてもよいフェニル基である。

#### 【0109】



尚、特に、R<sub>a</sub>としてのアルキル基については、炭素数1～4のアルキル基又は炭素数1～8のパーフルオロアルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数1～3のアルキル基、炭素数1～6のパーフルオロアルキル基であり、特に好ましくはメチル基、エチル基、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、ヘプタフルオロプロピル基、ノナフルオロブチル基である。

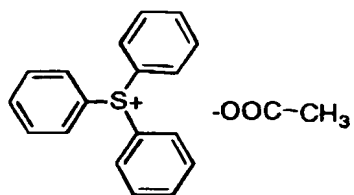
【0110】

R<sub>1</sub>～R<sub>37</sub>は、上記(B)成分において説明した一般式(I)～一般式(II I)中のR<sub>1</sub>～R<sub>37</sub>と同義であり、各置換基の説明も上記と同様である。

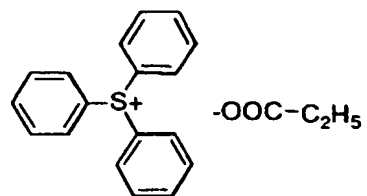
以下に、これらの一般式(c)～(e)で表される化合物の具体例を示すが、これらに限定されるものではない。

【0111】

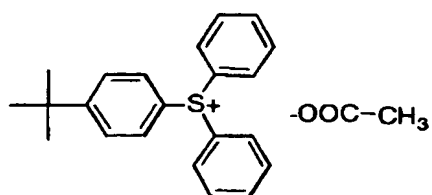
## 【化 4 5】



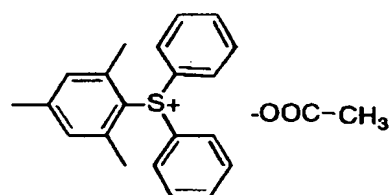
c-1



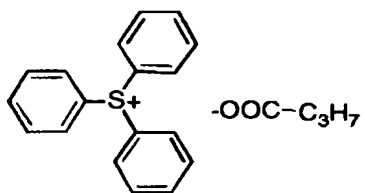
c-2



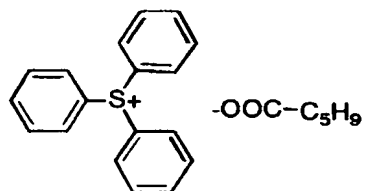
c-3



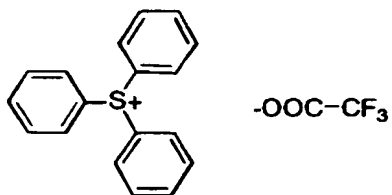
c-4



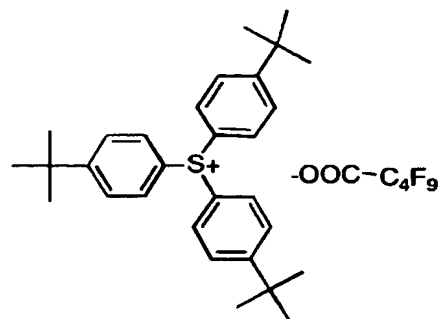
c-5



c-6



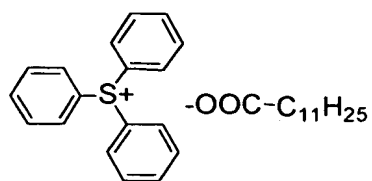
c-7



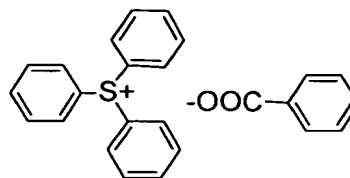
c-8

## 【0 1 1 2】

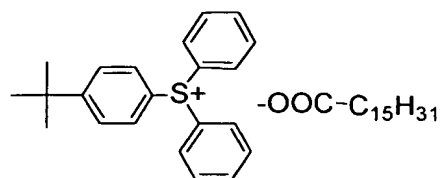
## 【化 4 6】



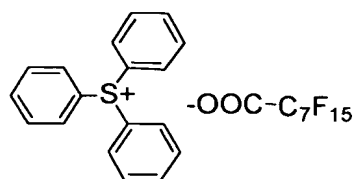
c-10



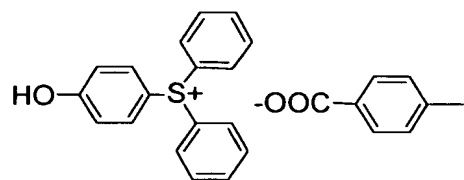
c-11



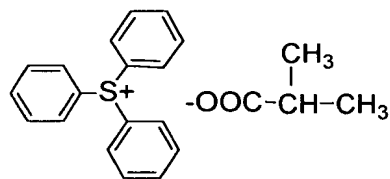
c-12



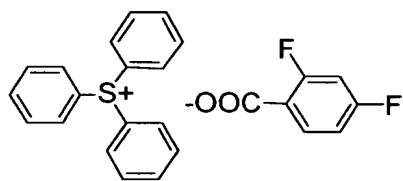
c-13



c-14



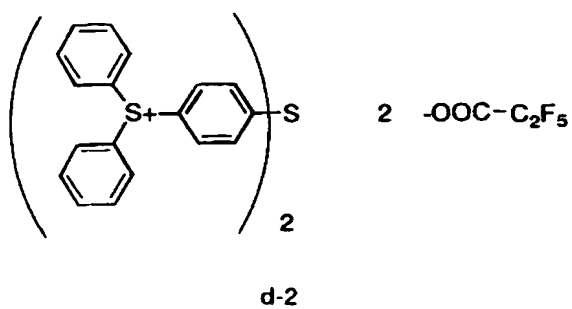
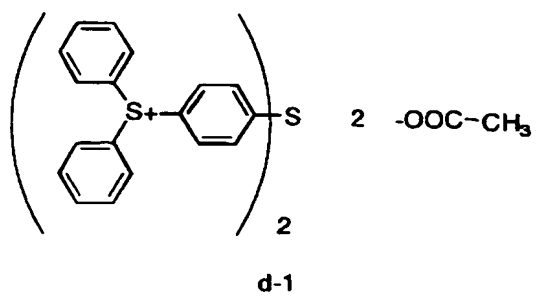
c-15



c-16

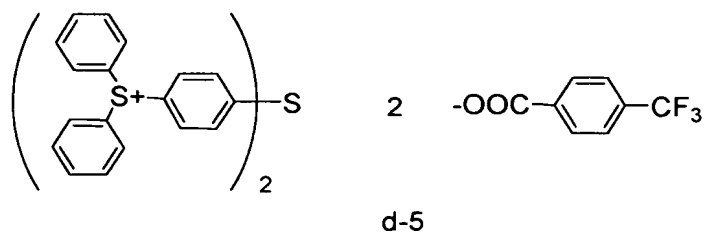
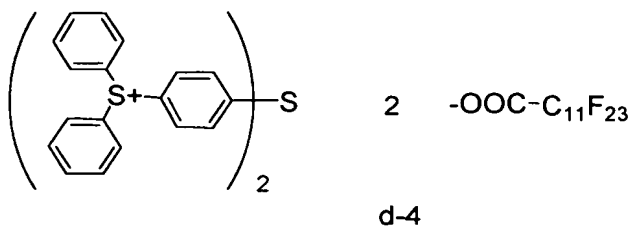
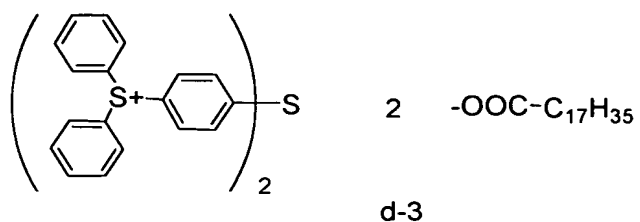
## 【0 1 1 3】

【化 4 7】



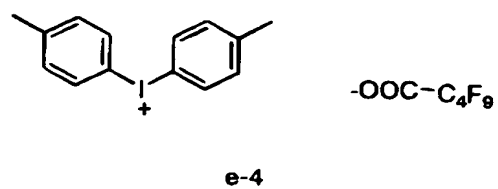
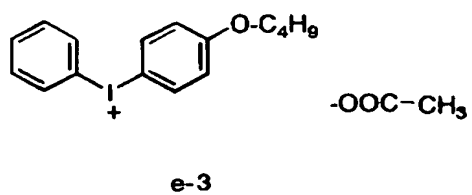
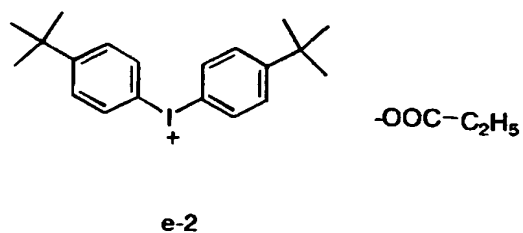
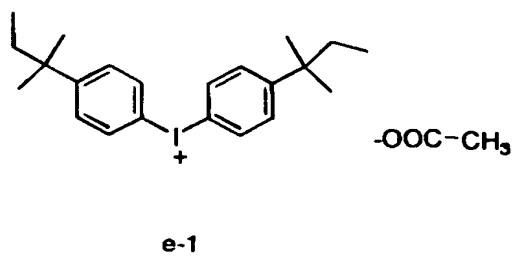
【0 1 1 4】

## 【化 4 8】



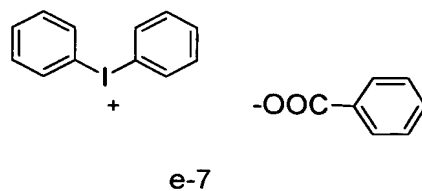
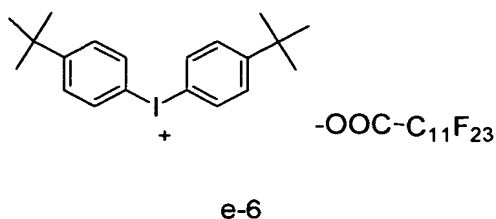
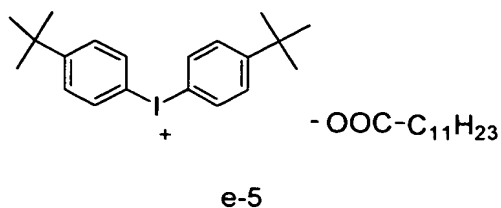
## 【0115】

## 【化 4 9】



## 【0116】

## 【化50】



## 【0117】

本発明で使用する（B-2）成分の含有量は、全ポジ型レジスト組成物の固形分に対し、0.01～10質量%が好ましく、0.02～7質量%がより好ましく、0.03～5質量%が特に好ましい。

## 【0118】

本発明で使用する（B）成分の合計の含有量は、全ポジ型レジスト組成物の固形分に対し、0.01～15質量%が好ましく、0.02～12質量%がより好ましく、0.03～10質量%が特に好ましい。

## 【0119】

[3]（C）成分：本発明の組成物に使用されるその他の成分

本発明のポジ型レジスト組成物には必要に応じて、さらに染料、含窒素塩基性化合物、溶剤、界面活性剤、ラジカル発生剤などを含有させることができる。

## 【0120】

## （C）-1 染料

好適な染料としては油性染料及び塩基性染料がある。具体的にはオイルイエロー#101、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505（以上オリエント化学工業株式会社

製)、クリスタルバイオレット(CI 42555)、メチルバイオレット(CI 42535)、ローダミンB(CI 45170B)、マラカイトグリーン(CI 42000)、メチレンブルー(CI 52015)等を挙げることができる。

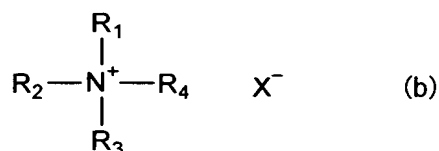
### 【0121】

#### (C) - 2 含窒素塩基性化合物

本発明で用いる含窒素塩基性化合物は、フェノールよりも塩基性の強い含窒素塩基性化合物が好ましい。好ましい含窒素塩基性化合物として、例えば4級アンモニウム塩化合物が挙げられ、下記一般式(b)で表される化合物であることが好ましい。

### 【0122】

#### 【化51】



### 【0123】

式中、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$ はそれぞれ独立に、水素原子又はアルキル基(好ましくは炭素数1~22)を表す。

$\text{R}_1 \sim \text{R}_4$ としてのアルキル基は、置換基を有していてもよく、置換基としては、ヒドロキシ基、炭素数1~4のアルコキシ基、フェニル基等を挙げることができる。また $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$ はそれら2つ以上が共同して環を形成してもよい。

$\text{R}_1 \sim \text{R}_4$ は、好ましくは、各々独立に、水素原子、炭素数1~18のアルキル基であり、特に好ましくは、それぞれ独立に炭素数1~12のアルキル基(メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、t-ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基等)である。

### 【0124】

XはOH基、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子等)、 $\text{R}^b - \text{COOH}$ 基又は $\text{R}^b \text{SO}_3\text{H}$ 基のいずれかを表す。

ここで、 $\text{R}^b$ は水素原子、アルキル基又はアリール基を表す。

Rbとしてのアルキル基は、好ましくは炭素数1～11であり、置換基を有していてもよい。また、アリール基は、好ましくは炭素数6～12であり、置換基を有していてもよい。ここでアルキル基の置換基としては、フェニル基、ヒドロキシ基、炭素数1～4のアルコキシ基、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子等）、アミノ基等を挙げることができる。また、アリール基の置換基としては、炭素数1～4のアルキル基、ヒドロキシ基、炭素数1～4のアルコキシ基、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子等）、アミノ基、ニトロ基、シアノ基等を挙げることができる。

#### 【0125】

Xとして好ましくは、OH基、塩素原子、臭素原子、炭素数1～8のアルキルカルボン酸基（ $\text{CH}_3\text{-COOH}$ 基、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{-COOH}$ 基、 $\text{C}_4\text{H}_9\text{-COOH}$ 基、 $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{-COOH}$ 基等）であり、特に好ましくは、OH基、塩素原子、臭素原子、炭素数1～4のアルキルカルボン酸基である。

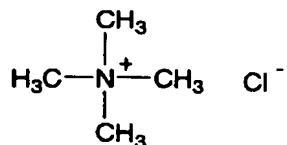
以下に4級アンモニウム塩化合物の具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

#### 【0126】

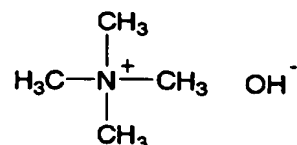


## 【化 5 2】

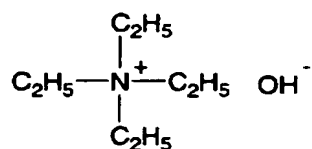
D-1



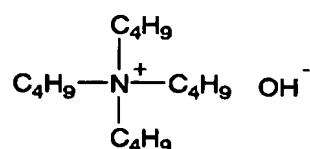
D-2



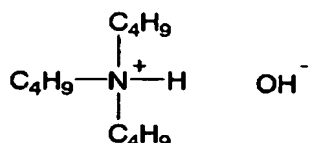
D-2



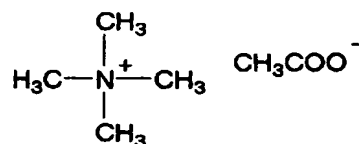
D-4



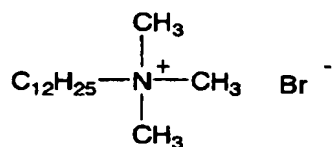
D-5



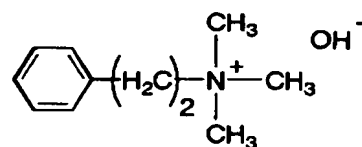
D-6



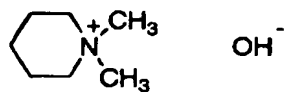
D-7



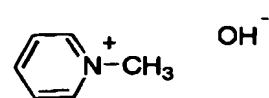
D-8



D-9



D-10

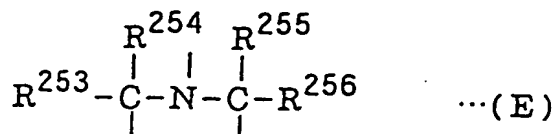
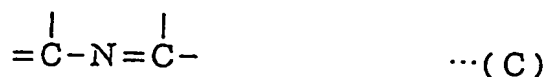
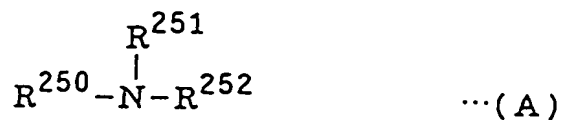


## 【0127】

4級アンモニウム塩化合物以外の好ましい塩基性化合物として、下記式 (A) ~ (E) の構造をもつものを挙げることができる。

## 【0128】

## 【化 5 3】



## 【0129】

ここで、R<sup>250</sup>、R<sup>251</sup> 及び R<sup>252</sup> は、同一でも異なってもよく、水素原子、炭素数 1～6 個のアルキル基、炭素数 1～6 個のアミノアルキル基、炭素数 1～6 個のヒドロキシアルキル基又は炭素数 6～20 個の置換もしくは非置換のアリール基を表し、ここで、R<sup>251</sup>と R<sup>252</sup>は、互いに結合して環を形成してもよい。

R<sup>253</sup>、R<sup>254</sup>、R<sup>255</sup> 及び R<sup>256</sup> は、同一でも異なってもよく、炭素数 1～6 個のアルキル基を表す。

更に好ましい化合物は、一分子中に異なる化学的環境の窒素原子を 2 個以上有する含窒素塩基性化合物であり、特に好ましくは、置換もしくは未置換のアミノ基と窒素原子を含む環構造の両方を含む化合物もしくはアルキルアミノ基を有する化合物である。

## 【0130】

好ましい具体例としては、置換もしくは未置換のグアニジン、置換もしくは未置換のアミノピリジン、置換もしくは未置換のアミノアルキルピリジン、置換もしくは未置換のアミノピロリジン、置換もしくは未置換のインダゾール、イミダ

ゾール、置換もしくは未置換のピラゾール、置換もしくは未置換のピラジン、置換もしくは未置換のピリミジン、置換もしくは未置換のプリン、置換もしくは未置換のイミダゾリン、置換もしくは未置換のピラゾリン、置換もしくは未置換のピペラジン、置換もしくは未置換のアミノモルフォリン、置換もしくは未置換のアミノアルキルモルフォリン等が挙げられる。好ましい置換基は、アミノ基、アミノアルキル基、アルキルアミノ基、アミノアリール基、アリールアミノ基、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ニトロ基、水酸基、シアノ基である。

### 【0131】

特に好ましい化合物として、グアニジン、1, 1-ジメチルグアニジン、1, 1, 3, 3-テトラメチルグアニジン、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、4-メチルイミダゾール、N-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、4, 5-ジフェニルイミダゾール、2, 4, 5-トリフェニルイミダゾール、2-アミノピリジン、3-アミノピリジン、4-アミノピリジン、2-ジメチルアミノピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、2-ジエチルアミノピリジン、2-(アミノメチル)ピリジン、2-アミノ-3-メチルピリジン、2-アミノ-4-メチルピリジン、2-アミノ-5-メチルピリジン、2-アミノ-6-メチルピリジン、3-アミノエチルピリジン、4-アミノエチルピリジン、

### 【0132】

3-アミノピロリジン、ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペリジン、4-アミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ピペリジノピペリジン、2-イミノピペリジン、1-(2-アミノエチル)ピロリジン、ピラゾール、3-アミノ-5-メチルピラゾール、5-アミノ-3-メチル-1-p-トリルピラゾール、ピラジン、2-(アミノメチル)-5-メチルピラジン、ピリミジン、2, 4-ジアミノピリミジン、4, 6-ジヒドロキシピリミジン、2-ピラゾリン、3-ピラゾリン、N-アミノモルフォリン、N-(2-アミノエチル)モルフォリンなどが挙げられるがこれに限定されるものではない。

これらの含窒素塩基性化合物は、単独であるいは2種以上一緒に用いられる。

## 【0133】

上記(B)成分の酸発生剤と含窒素塩基性化合物の組成物中の使用割合は、(酸発生剤) / (含窒素塩基性化合物) (モル比) = 2.5 ~ 300であることが好ましい。該モル比が2.5未満では低感度となり、解像力が低下する場合があります、また、300を越えると露光後加熱処理までの経時でレジストパターンの太りが大きくなり、解像力も低下する場合がある。(酸発生剤) / (含窒素塩基性化合物) (モル比) は、好ましくは5.0 ~ 200、更に好ましくは7.0 ~ 150である。

## 【0134】

## (C) - 3 溶剤類

本発明の組成物は、上記各成分を溶解する溶媒に溶かして支持体上に塗布する。ここで使用する溶媒としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、γ-ブチロラクトン、メチルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、N, N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン等が好ましく、これらの溶媒を単独あるいは混合して使用する。

## 【0135】

## (C) - 4 界面活性剤類

本発明のレジスト組成物は、更に、フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤(フッ素系界面活性剤及びシリコン系界面活性剤、フッ素原子と珪素原子の両方を含有する界面活性剤)のいずれか、あるいは2種以上を含有することが好ましい。

本発明の化学増幅型樹脂組成物が上記界面活性剤を含有することにより、250 nm以下、特に220 nm以下の露光光源の使用時に、良好な感度及び解像度

で、密着性及び現像欠陥の少ないレジストパターンを与えることが可能となる。

これらの界面活性剤として、例えば特開昭62-36663号公報、特開昭61-226746号公報、特開昭61-226745号公報、特開昭62-170950号公報、特開昭63-34540号公報、特開平7-230165号公報、特開平8-62834号公報、特開平9-54432号公報、特開平9-5988号公報、特開2002-277862号公報、米国特許第5405720号明細書、同5360692号明細書、同5529881号明細書、同5296330号明細書、同5436098号明細書、同5576143号明細書、同5294511号明細書、同5824451号明細書記載の界面活性剤を挙げることができ、下記市販の界面活性剤をそのまま用いることもできる。

使用できる市販の界面活性剤として、例えばエフトップEF301、EF303、(新秋田化成(株)製)、フロラードFC430、431(住友スリーエム(株)製)、メガファックF171、F173、F176、F189、R08(大日本インキ化学工業(株)製)、サーフロンS-382、SC101、102、103、104、105、106(旭硝子(株)製)、トロイゾルS-366(トロイケミカル(株)製)等のフッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤を挙げることができる。またポリシロキサンポリマーKP-341(信越化学工業(株)製)もシリコン系界面活性剤として用いることができる。

### 【0136】

また、界面活性剤としては、上記に示すような公知のもの他に、テロメリゼーション法(テロマー法ともいわれる)もしくはオリゴメリゼーション法(オリゴマー法ともいわれる)により製造されたフルオロ脂肪族化合物から導かれたフルオロ脂肪族基を有する重合体を用いた界面活性剤を用いることができる。フルオロ脂肪族化合物は、特開2002-90991号公報に記載された方法によって合成することが出来る。

フルオロ脂肪族基を有する重合体としては、フルオロ脂肪族基を有するモノマーと(ポリ(オキシアルキレン))アクリレート及び/又は(ポリ(オキシアルキレン))メタクリレートとの共重合体が好ましく、不規則に分布しているものでも、ブロック共重合していてもよい。また、ポリ(オキシアルキレン)基とし

ては、ポリ（オキシエチレン）基、ポリ（オキシプロピレン）基、ポリ（オキシブチレン）基などが挙げられ、また、ポリ（オキシエチレンとオキシプロピレンとオキシエチレンとのブロック連結体）やポリ（オキシエチレンとオキシプロピレンとのブロック連結体）基など同じ鎖長内に異なる鎖長のアルキレンを有するようなユニットでもよい。さらに、フルオロ脂肪族基を有するモノマーと（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート（又はメタクリレート）との共重合体は2元共重合体ばかりでなく、異なる2種以上のフルオロ脂肪族基を有するモノマーや、異なる2種以上の（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート（又はメタクリレート）などを同時に共重合した3元系以上の共重合体でもよい。

例えば、市販の界面活性剤として、メガファックF178、F-470、F-473、F-475、F-476、F-472（大日本インキ化学工業（株）製）を挙げることができる。さらに、 $C_6F_{13}$ 基を有するアクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート（又はメタクリレート）との共重合体、 $C_6F_{13}$ 基を有するアクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシエチレン））アクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシプロピレン））アクリレート（又はメタクリレート）との共重合体、 $C_8F_{17}$ 基を有するアクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート（又はメタクリレート）との共重合体、 $C_8F_{17}$ 基を有するアクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシエチレン））アクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシプロピレン））アクリレート（又はメタクリレート）との共重合体、などを挙げることができる。

#### 【0137】

界面活性剤の使用量は、化学増幅型樹脂組成物全量（溶剤を除く）に対して、好ましくは0.0001～2質量%、より好ましくは0.001～1質量%である。

#### 【0138】

精密集積回路素子の製造などにおいてレジスト膜上へのパターン形成工程は、基板（例：シリコン／二酸化シリコン被覆基板、ガラス基板、ITO基板、石英／酸化クロム被覆基板等）上に、本発明のポジ型レジスト組成物を塗布し、次に

活性光線又は放射線を照射し、加熱、現像、リンス、乾燥することにより良好なレジストパターンを形成することができる。ここで活性光線又は放射線としては、電子線、X線、EUV光、波長150～250nmのエキシマレーザー光等を用いることができるが、好ましくは、電子線、X線及びEUV光である。

#### 【0139】

本発明においては、必要により、市販の無機あるいは有機反射防止膜を使用することができる。更にレジストの下層に反射防止膜を塗布して用いることもできる。

#### 【0140】

レジストの下層として用いられる反射防止膜としては、チタン、二酸化チタン、窒化チタン、酸化クロム、カーボン、アモルファスシリコン等の無機膜型と、吸光剤とポリマー材料からなる有機膜型のいずれも用いることができる。前者は膜形成に真空蒸着装置、CVD装置、スパッタリング装置等の設備を必要とする。有機反射防止膜としては、例えば特公平7-69611号記載のジフェニルアミン誘導体とホルムアルデヒド変性メラミン樹脂との縮合体、アルカリ可溶性樹脂、吸光剤からなるものや、米国特許5294680号記載の無水マレイン酸共重合体とジアミン型吸光剤の反応物、特開平6-118631号記載の樹脂バインダーとメチロールメラミン系熱架橋剤を含有するもの、特開平6-118656号記載のカルボン酸基とエポキシ基と吸光基を同一分子内に有するアクリル樹脂型反射防止膜、特開平8-87115号記載のメチロールメラミンとベンゾフェノン系吸光剤からなるもの、特開平8-179509号記載のポリビニルアルコール樹脂に低分子吸光剤を添加したもの等が挙げられる。

#### 【0141】

また、有機反射防止膜として、ブリューワーサイエンス社製のDUV30シリーズや、DUV-40シリーズ、シプレー社製のAR-2、AR-3、AR-5等の市販の有機反射防止膜を使用することもできる。

#### 【0142】

本発明のポジ型レジスト組成物の現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモ

ニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、*n*-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-*n*-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類、等のアルカリ類の水溶液（通常0.1～10質量%、pH10～15）を使用することができる。更に、上記アルカリ類の水溶液にイソプロピルアルコール等のアルコール類、ノニオン系等の界面活性剤を適当量添加して使用することもできる。

これらの現像液の中で好ましくは第四アンモニウム塩、更に好ましくは、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、コリンである。

#### 【実施例】

以下、本発明を実施例によりさらに詳しく説明するが、本発明の内容はこれにより限定されるものではない。

#### 【0143】

##### 1. 樹脂合成例

##### 合成例1 ポリマー（B-28）の合成

ポリ（*p*-ヒドロキシスチレン）（日本曹達社製VP-2500）20g、ベンジルエチルビニルエーテル6.5gをTHF80mlに溶解させ、*p*-トルエンスルホン酸0.01gを添加し、室温で18時間反応させた。反応液を蒸留水5Lに激しく攪拌しながら滴下し、析出した粉体をろ過、水洗、乾燥すると、ポリマー（B-28）が得られた。

#### 【0144】

##### 合成例2：ポリマー（B-32）の合成

*p*-シクロヘキシルフェノール83.1g（0.5モル）を300mlのトルエンに溶解し、次いで2-クロロエチルビニルエーテル150g、水酸化ナトリウム25g、テトラブチルアンモニウムブロミド5g、トリエチルアミン60gを加えて120℃で5時間反応させた。反応液を水洗し、過剰のクロエチルビニルエーテルとトルエンを留去し、得られたオイルを減圧蒸留にて精製すると4-



シクロヘキシルフェノキシエチルビニルエーテルが得られた。

ポリ (p-ヒドロキシスチレン) (日本曹達社製 VP-2500) 20 g, 4-シクロヘキシルフェノキシエチルビニルエーテル 6.5 g を THF 80 ml に溶解し、これに p-トルエンスルホン酸 0.01 g を添加して室温で 18 時間反応させた。反応液を蒸留水 5 L に激しく攪拌しながら滴下し、析出する粉体をろ過、乾燥するとポリマー (B-32) が得られた。

#### 【0145】

他のポリマーも同様の方法で合成した。以下の実施例で使用したポリマーの重量平均分子量、分子量分散度 ( $M_w/M_n$ )、繰返し単位の数比は以下の通りである。

| ポリマー | 重量平均分子量 | 分子量分散度 | 繰返し単位の数比 |
|------|---------|--------|----------|
| B-28 | 2500    | 1.20   | 70/30    |
| B-29 | 3000    | 1.40   | 73/27    |
| B-30 | 5000    | 1.25   | 77/23    |
| B-31 | 2500    | 1.20   | 65/10/25 |
| B-32 | 2500    | 1.40   | 76/24    |

\*先に例示した樹脂構造における括弧部分の各繰返し単位の数比の左から順

#### 【0146】

比較合成例 ポリマー (B-21) の合成

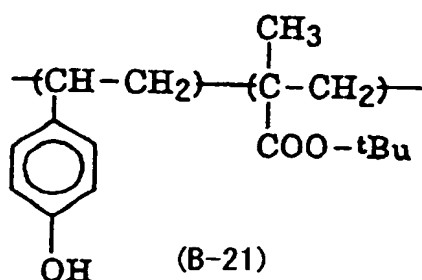
p-アセトキシスチレン 32.4 g (0.2 モル) 及びメタクリル酸 t-ブチル 7.01 g (0.07 モル) を酢酸ブチル 120 ml に溶解し、窒素気流及び攪拌下、80℃にてアゾビスイソブチロニトリル (AIBN) 0.033 g を 2.5 時間置きに 3 回添加し、最後に更に 5 時間攪拌を続けることにより、重合反応を行った。反応液をヘキサン 1200 ml に投入し、白色の樹脂を析出させた。得られた樹脂を乾燥後、メタノール 200 ml に溶解した。

これに水酸化ナトリウム 7.7 g (0.19 モル) / 水 50 ml の水溶液を添加し、1 時間加熱還流することにより加水分解させた。その後、水 200 ml を加えて希釈し、塩酸にて中和し白色の樹脂を析出させた。この樹脂を濾別し、水洗・乾燥させた。更にテトラヒドロフラン 200 ml に溶解し、5 L の超純水中

に激しく攪拌しながら滴下、再沈を行った。この再沈操作を3回繰り返した。得られた樹脂を真空乾燥器中で120℃、12時間乾燥し、ポリ(p-ヒドロキシスチレン/メタクリル酸t-ブチル)共重合体(B-21)を得た。

【0147】

【化54】



| ポリマー | 重量平均分子量 | 分子量分散度 | 繰返し単位のマール比 |
|------|---------|--------|------------|
| B-21 | 2500    | 1.20   | 65/35      |

\* 例示した樹脂構造における括弧部分の各繰返し単位の左から順

【0148】

## 2. (C) 成分合成例

### (4-1) トリフェニルスルホニウムアセテート(c-1)合成

ジフェニルスルホキシド50gをベンゼン800mlに溶解させ、これに塩化アルミニウム200gを加え、24時間還流した。反応液を氷2Lにゆっくりと注ぎ、これに濃塩酸400mlを加えて70℃で10分加熱した。この水溶液を酢酸エチル500mlで洗浄し、ろ過した後に、ヨウ化アンモニウム200gを水400mlに溶解したものを加えた。析出した粉体をろ取、水洗した後、酢酸エチルで洗浄、乾燥しトリフェニルスルホニウムヨージド70gが得られた。

トリフェニルヨージド30.5gをメタノール1000mlに溶解させ、この溶液に酸化銀19.1gを加え、室温で4時間攪拌した。溶液をろ過し、これに過剰量の市販の酢酸テトラアンモニウムの溶液を加えた。反応液を濃縮し、これをジクロロメタン500mlに溶解し、この溶液を5%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液、および水で洗浄した。有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥後、濃縮するとトリフェニルスルホニウムアセテート(c-1)が得られた。

## 【0149】

(4-2) ジ(4-t-アミルフェニル)ヨードニウムアセテート(e-1)の合成

t-アミルベンゼン 60 g、ヨウ素酸カリウム 39.5 g、無水酢酸 81 g、ジクロロメタン 170 ml を混合し、これに氷冷下、濃硫酸 66.8 g をゆっくり滴下した。氷冷下 2 時間攪拌した後、室温で 10 時間攪拌した。反応液に氷冷下、水 500 ml を加え、これをジクロロメタンで抽出、有機層を炭酸水素ナトリウム、水で洗浄した後濃縮し、ジ(4-t-アミルフェニル)ヨードニウム硫酸塩が得られた。この硫酸塩を、過剰量の市販の酢酸テトラアンモニウムの溶液に加えた。この溶液に水 500 を加え、これをジクロロエタンで抽出し、有機層を 5% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液、および水で洗浄した。有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥後、濃縮するとジ(4-t-アミルフェニル)ヨードニウムアセテート(e-1)が得られた。

その他の化合物についても上記と同様の方法を用いて合成した。

## 【0150】

## 〔実施例 1〕

(1) ポジ型レジストの調製および塗設

(A) 成分 : 酸分解性ポリマー B-21            0.94 g

(B) 成分 : スルホン酸発生剤 D-2            0.05 g

(C) 成分 : カルボン酸発生剤 c-1            0.003 g

をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 8.5 g に溶解させ、さらに界面活性剤としてメガファック F176 (大日本インキ化学工業(株)製、以下 W-1 と略す) 0.001 g を添加、溶解させ、得られた溶液を 0.1  $\mu$ m 口径のメンブレンフィルターで精密ろ過して、レジスト溶液を得た。

このレジスト溶液を 6 インチシリコンウェハー上に東京エレクトロン製スピナー Mark 8 を用いて塗布し、110℃、90 秒ベークして膜厚 0.30  $\mu$ m の均一膜を得た。

## 【0151】

〔実施例 2～13 及び比較例 1～3〕

表 1 に示した各成分を用い、その他は実施例 1 と同様にしてレジスト溶液を調整した。

【0152】

比較例 1

(A)成分の本発明の樹脂に代えて、モノマー構造が B-21 と同じで分子量が 15,000 である樹脂 B'-21 を用いた以外は、実施例 1 と同様にしてレジスト溶液を調整した。

【0153】

比較例 2

(A)成分の本発明の樹脂に代えて、モノマー構造が B-28 と同じで分子量が 8,000 である樹脂 B'-28 を用いた以外は、実施例 1 と同様にして同様にレジスト溶液を調整した。

【0154】

比較例 3

(A)成分の本発明の樹脂に代えて、特開平 11-305443 号公報に開示の樹脂 B-1 である <B-1> を用いた以外は実施例 1 と同様にしてレジスト溶液を調整した。

【表 1】

表 1

|        | 成分 A  | 成分 B    | 成分 C   | 窒素含有化合物 | 界面活性剤  |
|--------|-------|---------|--------|---------|--------|
|        | 0.94g | 0.05g   | 0.003g | 0.002g  | 0.001g |
| 実施例 1  | B-28  | (I-1)   | c-1    | OE-3    | w-1    |
| 実施例 2  | B-29  | PAG4-4  | c-3    | OE-4    | w-1    |
| 実施例 3  | B-30  | PAG4-36 | c-5    | OE-3    | w-1    |
| 実施例 4  | B-31  | PAG4-4  | -      | -       | w-1    |
| 実施例 5  | B-32  | PAG4-33 | c-1    | OE-4    | w-2    |
| 実施例 6  | B-28  | (I-1)   | c-7    | OE-1    | w-1    |
| 実施例 7  | B-30  | (I-1)   | c-8    | OE-2    | w-1    |
| 実施例 8  | B-32  | PAG4-4  | c-1    | OE-3    | w-1    |
| 実施例 9  | B-29  | PAG4-36 | -      | -       | w-1    |
| 実施例 10 | B-30  | PAG4-4  | c-1    | DD-1    | w-1    |
| 実施例 11 | B-31  | (I-1)   | d-1    | OE-4    | w-1    |
| 実施例 12 | B-32  | (I-1)   | -      | DD-1    | w-1    |
| 実施例 13 | B-30  | PAG4-4  | c-2    | OE-2    | -      |
| 比較例 1  | B'-21 | PAG4-36 | c-1    | OE-3    | w-1    |
| 比較例 2  | B'-28 | (I-1)   | -      | OE-4    | w-1    |
| 比較例 3  | <B-1> | (I-1)   | -      | OE-4    | w-1    |

## 【0155】

表 1 中、その他の略号は以下を意味する。

OE-1 : 4-ジメチルアミノピリジン

OE-2 : ベンズイミダゾール

OE-3 : 2,4,5-トリフェニルイミダゾール

OE-4 : 1,4-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデセン

W-2 : シロキサンポリマー KP341 (信越化学(株)製)

DD-1 : テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド (東京化成(株)製)

## 【0156】

## (2) ポジ型レジストパターンの作製とその評価

このレジスト膜に、電子線描画装置 ((株)日立製作所製 HL750、加速電圧 50 KeV) を用いて電子線照射を行った。照射後に 110℃、90 秒バークし、2.38 質量% テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド (TMAH) 水溶液を用いて 60 秒間浸漬した後、30 秒間、水でリンスして乾燥した。得られたパターンを下記の方法で評価した。

### (2-1) 感度

得られたパターンの断面形状を走査型電子顕微鏡 ((株)日立製作所製 S-4300) を用いて観察した。0.15  $\mu$ m コンタクトホールパターン (Duty 比 = 1:2) を解像する時の最小照射エネルギーを感度とした。

### (2-2) 解像力

上記の感度を示す照射量における限界解像力 (コンタクトホールパターンが分離解像) を解像力とした。

### (2-3) パターン形状

上記の感度を示す照射量における 0.15  $\mu$ m コンタクトホールパターンの断面形状を走査型電子顕微鏡 ((株)日立製作所製 S-4300) を用いて観察し、矩形、ややテーパー、テーパーの 3 段階評価を行った。

### (2-4) 真空中 PED 特性

真空チャンバー内にウェハをセット、上記感度を示す照射量にて電子線照射、照射直後又は 3 時間後に、上記のように 110℃、90 秒ベーク (加熱処理) した後、現像処理を行い、コンタクトホールパターンを得た。

そして、電子線照射直後にベークを行い現像処理し得られた 0.15  $\mu$ m コンタクトホールパターンと電子線照射 3 時間後にベークを行い現像処理し得られた 0.15  $\mu$ m コンタクトホールパターンについて、走査型電子顕微鏡 ((株)日立製作所製 S-9220) にて線幅を測定し、両者の差を真空中 PED 特性とした。

【0157】

【表 2】

表2

|       | 感度                            | 解像力               | パターン形状 | 真空中PED |
|-------|-------------------------------|-------------------|--------|--------|
|       | ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ) | ( $\mu\text{m}$ ) | 3段階評価  | (nm)   |
| 実施例1  | 5.0                           | 0.09              | 矩形     | 2.0    |
| 実施例2  | 4.5                           | 0.10              | 矩形     | 1.9    |
| 実施例3  | 5.5                           | 0.09              | 矩形     | 1.6    |
| 実施例4  | 5.0                           | 0.09              | 矩形     | 2.5    |
| 実施例5  | 5.5                           | 0.07              | 矩形     | 1.5    |
| 実施例6  | 4.0                           | 0.08              | ややテーパー | 2.0    |
| 実施例7  | 4.5                           | 0.09              | 矩形     | 2.2    |
| 実施例8  | 4.0                           | 0.07              | 矩形     | 1.9    |
| 実施例9  | 4.5                           | 0.11              | 矩形     | 2.0    |
| 実施例10 | 5.0                           | 0.12              | 矩形     | 1.8    |
| 実施例11 | 5.0                           | 0.10              | ややテーパー | 2.0    |
| 実施例12 | 4.5                           | 0.08              | 矩形     | 2.3    |
| 実施例13 | 4.5                           | 0.09              | 矩形     | 2.1    |
| 比較例1  | 6.0                           | 0.14              | ややテーパー | 2.5    |
| 比較例2  | 6.5                           | 0.13              | テーパー   | 2.6    |
| 比較例3  | 6.0                           | 0.12              | 矩形     | 2.4    |

## 【0158】

表2の結果から明らかなように、特定の構造を有し、特定の分子量・保護率を持つ樹脂を用いた本発明の組成物は、放射線の照射により、比較例の組成物と比べて、解像力が高く、高感度、パターン形状、真空中PEDも優れていることがわかる。

## 【0159】

## 【発明の効果】

本発明により、活性光線又は放射線の照射によるパターン形成に関して、高感度、高解像性、良好なパターン形状、及び良好な真空中PED特性を同時に満足するポジ型レジスト組成物を提供することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高感度、高解像性、良好なパターン形状、及び良好な真空中 P E D 特性を同時に満足するポジ型レジスト組成物を提供すること。

【解決手段】 (A) 特定の構造単位を有し、特定の分子量・保護率を持つ、酸の作用により分解してアルカリ現像液に対する溶解性が増大する樹脂、及び (B) 活性放射線の照射により酸を発生する化合物を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。



特願 2 0 0 3 - 0 9 4 3 3 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 5 2 0 1 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地

氏 名

富士写真フイルム株式会社